

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

CLAUDE PANGAUD

Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.

Licencié-ès-Sciences

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS DE CONDENSATION
DES HALOGÉNURES ALLYLIQUES AVEC LES HYDROCARBURES
AROMATIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Décembre 1957 devant la Commission d'Examen.

MM. REMY-GENNETÉ *Président.*

TRUFFAULT }
DAUPHIN } *Examineurs.*

SERIE I.D. n°6

+ + + + +

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE
DE CLERMONT-FERRAND

pour obtenir

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Claude PANGAUD

ingénieur-chimiste I.C.T.I.C.
licencié ès-sciences



+ + + + +

1 ère thèse : Contribution à l'étude des réactions de condensation des halogénures allyliques avec les hydrocarbures aromatiques.

2 ème thèse : Proposition donnée par la faculté.

soutenues le 14 décembre 1957
devant la commission d'examen :

MM. REMY-GENNETE
TRUFFAULT
DAUPHIN

Président
Examinateur
Examinateur

+ + + + +

FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

+ + + + +

Doyen	M. DELANGE	
Professeurs	MM. DUBOIS	Physique générale
	BLANC	Mécanique rationnelle
	JAFFRAY	Physique générale
	RAMBAUD	Chimie générale
	REMY-GENNETE	Chimie industrielle
	TRUFFAULT	Chimie organique
	HOVASSE	Zoologie et Biologie animale.
	CHAZE	Botanique pure et appliquée
	ROQUES	Géologie-Minéralogie
	LAPADU-HARGUES	Minéralogie
	SAMUEL	Mathématiques
	RAOULT	Physique
	LUTZ	Zoologie
	CHAMPAGNAT	Botanique
	TAGLANG	Physique
	DUPLESSIS-KERGOMARD	Chimie P C B
	PARIAUD	Chimie-physique
	Mme. HENNEQUIN	Mathématiques

+ + + + +

Je tiens à exprimer ma reconnaissance

à Monsieur le Professeur REMY-GENNETE,

Directeur du Laboratoire de Chimie Industrielle,

qui m'a guidé sur la question des acides minéraux concentrés et
m'a confié le matériel nécessaire à leur étude.

à Monsieur le Professeur TRUFFAULT,

Directeur du Laboratoire de Chimie Organique,

qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, et
guider constamment mes recherches par ses conseils et sa bienveillance.

à Monsieur DAUPHIN,

Maître de conférence à la Faculté de Pharmacie, chargé de cours
de Génie Chimique à l'Institut de Chimie et Technologie Industrielles
de Clermont-Ferrand,

qui a accepté d'examiner mon travail et m'a conseillé sur le choix de la se-
conde thèse.

Je remercie également Madame VESSIERE

qui a bien voulu se charger de la détermination des spectres Raman.



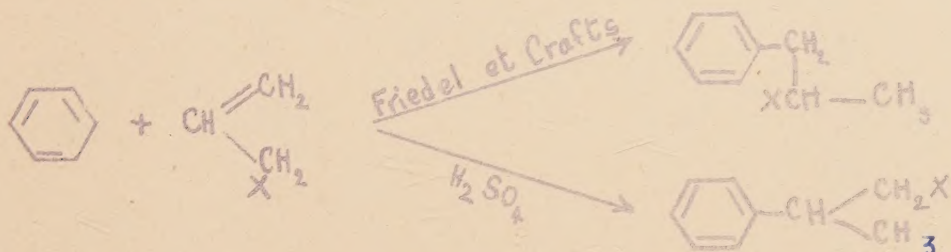
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546606_0028

INTRODUCTION

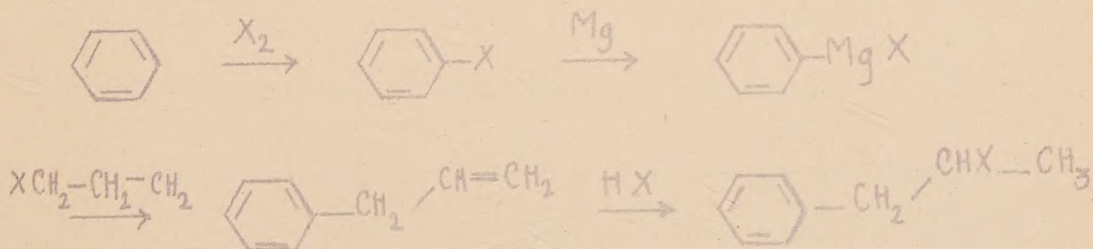
L'alkylation directe de carbures aromatiques par les halogénures allyliques permet de préparer d'une manière simple une série de produits aromatiques halogénés dans la chaîne latérale, alors que les autres méthodes sont longues et compliquées.

En effet, on obtient en une seule réaction :



Suivant le catalyseur utilisé, on obtient donc soit un dérivé halogéné à chaîne linéaire, soit un dérivé halogéné à chaîne ramifiée.

Si on voulait préparer par d'autres méthodes le dérivé halogéné à chaîne linéaire une suite de trois réactions serait nécessaire : halogénéation-synthèse magnésienne et halohydratation. Et le rendement serait alors de vingt cinq pour cent.



Quant au dérivé à chaîne ramifiée, il ne faudrait pas moins de cinq réactions pour l'obtenir : halogénéation-synthèse magnésienne, estérification, synthèse magnésienne et nouvelle estérification.

Dans un deuxième chapitre, nous étudions le chlorure d'allyle en présence de catalyseurs au vue de mettre au point la réaction.

Nous discutons tout d'abord le mécanisme de la réaction. Puis, nous étudions les catalyseurs : chlorure de fer III, chlorure de zinc, chlorure de fer III-chlorure de zinc, chlorure de fer III-chlorure de zinc-chlorure d'aluminium. Nous essayons ensuite de déterminer les conditions les plus favorables permettant d'obtenir le meilleur rendement possible. Nous étudions aussi l'influence des facteurs qui régissent la réaction : teneur en eau, teneur en acide, teneur en chlorure de fer III, teneur en chlorure de zinc, teneur en chlorure d'aluminium, teneur en chlorure de fer III-chlorure de zinc, teneur en chlorure de fer III-chlorure de zinc-chlorure d'aluminium, teneur en chlorure de fer III-chlorure de zinc-chlorure d'aluminium-chlorure de fer III, etc ...

Dans un troisième chapitre, nous étudions la réaction de chlorure d'allyle avec l'acide chlorhydrique en présence de catalyseurs acides et en particulier de chlorure de fer III. Nous exposons d'abord les diverses hypothèses qui expliquent le rôle de cet acide et les hypothèses que nous avançons pour le mécanisme de la réaction. Nous étudions ensuite les facteurs qui peuvent favoriser la réaction, nous essayons de montrer l'importance de la teneur en eau, de la teneur en acide, de la teneur en chlorure de fer III, de la teneur en chlorure de zinc, de la teneur en chlorure d'aluminium, de la teneur en chlorure de fer III-chlorure de zinc, de la teneur en chlorure de fer III-chlorure de zinc-chlorure d'aluminium, de la teneur en chlorure de fer III-chlorure de zinc-chlorure d'aluminium-chlorure de fer III, etc ... Nous comparons ensuite l'activité catalytique et la teneur en eau, pour tenter de savoir si la réaction est aussi l'alkylation. Cette réaction nous mène, à chaîne ramifiée et nous en déterminons la

Dans un quatrième chapitre, nous étudions la réaction de chlorure d'allyle avec le bromure d'hydrogène en présence de catalyseurs. Nous exposons d'abord les diverses hypothèses qui expliquent le rôle de cet acide et les hypothèses que nous avançons pour le mécanisme de la réaction. Nous étudions ensuite les facteurs qui peuvent favoriser la réaction, nous essayons de montrer l'importance de la teneur en eau, de la teneur en acide, de la teneur en chlorure de fer III, de la teneur en chlorure de zinc, de la teneur en chlorure d'aluminium, de la teneur en chlorure de fer III-chlorure de zinc, de la teneur en chlorure de fer III-chlorure de zinc-chlorure d'aluminium, de la teneur en chlorure de fer III-chlorure de zinc-chlorure d'aluminium-chlorure de fer III, etc ... Nous comparons ensuite l'activité catalytique et la teneur en eau, pour tenter de savoir si la réaction est aussi l'alkylation. Cette réaction nous mène, à chaîne ramifiée et nous en déterminons la

CHAPITRE I

.....

GENERALITES SUR LES REACTIONS D'ALKYLATION.

.....

DEFINITION DE L'ALKYLATION

Une alkylation est définie comme étant l'introduction d'un radical hydrocarboné dans un composé organique soit par substitution, soit par addition.

Le type d'alkylation qui nous intéresse ici est celui qui résulte de par addition de deux composés : un carbure aromatique et un halogénure allylique.

FACTEURS PHYSICO-CHIMIQUES INFLUANT SUR LA REACTION D'ALKYLATION

1°) ENERGIE LIBRE ET EQUILIBRE

Quand une réaction chimique devient un nouveau procédé de fabrication, il est important d'en connaître les principales caractéristiques, comme l'énergie libre, la chaleur de formation, les constantes d'équilibre et le rendement à l'équilibre. Dans le cas de l'alkylation, les calculs sont nécessairement compliqués par suite de réactions secondaires. Les constantes d'équilibre de quelques alkylations du benzène ont seulement été publiées pour la plupart de ces réactions, l'empirisme reste entier.

2°) VITESSE DE REACTION ET CATALYSEUR

La vitesse de réaction est pratiquement nulle à la température ordinaire. Il est nécessaire de faire appel à des catalyseurs. La cinétique de l'alkylation reste à expliquer car le grand nombre d'isomères et de dérivés mono et polyalkylés formés complique les méthodes de détermination des vitesses de réaction. Des tables qualitatives ont cependant été publiées dans la

littérature, les réactions d'alkylation sont fréquemment plus compliquées que ce qu'indiquent les équations simplifiées et beaucoup de mécanismes ont été proposés. Il a été suggéré que le pas initial de la réaction est la formation d'un composé complexe entre le catalyseur et le carbure à alkyler, complexe qui réagit ensuite sur l'agent d'alkylation pour donner le produit de condensation. D'autres auteurs proposent au contraire, une combinaison catalyseur-agent d'alkylation agissant directement sur le carbure.

3°) CONCENTRATION DES REACTIFS.

Dans la plupart des cas, un solvant de réaction est nécessaire pour obtenir un bon rendement en dérivé monoalkylé ; ce peut être le carbure à alkyler pris en excès, ou bien un produit tel que : nitrobenzène, tétrachlorure de carbone, chloroforme.

4°) TEMPERATURE.

Les alkylations en phase vapeur ont lieu vers 400°. Par contre, les alkylations par les alcènes ont lieu à température ordinaire ; un refroidissement est souvent nécessaire.

5°) PRESSION.

Dans certaines alkylations, le nombre des molécules décroît durant la réaction. En accord avec la loi de Le Chatelier, la pression doit favoriser ces réactions. Dans d'autres cas, la pression maintient les composés à l'état liquide : ceci se produit si les premiers termes des halogénures d'alkyle et des alcènes sont utilisés.

6°) ENERGIE DEMANDEE.

Excepté quelques alkylations où des pressions et des températures relativement fortes sont utilisées, il est un fait d'expérience que ces réactions ne sont pas consommatrices d'énergie.

©

LES AGENTS D'ALKYLATION

1°) LES HALOGENURES D'ALLYLE.

Les chlorures sont les moins chers, cependant les bromures ont des rendements suffisamment élevés pour justifier leur emploi. Les catalyseurs em-

ployés sont du type chlorure d'aluminium.

2^e) LES ALCOOLS.

Le méthanol et l'éthanol sont depuis longtemps des agents d'alkylation importants. Des catalyseurs de déshydratation sont alors nécessaires tel l'acide sulfurique.

3°) LES ALCÈNES.

sont très souvent employés car leur préparation est facile et leur prix sont peu élevés.

Durant la réaction, il y a transfert de l'hydrogène relié au carbone aromatique, au carbone doublement lié de l'éthylénique : il y a formation d'un radical alkyle. Il en est ainsi dans la synthèse du camène :



Les catalyseurs sont du type : chlorure d'aluminium ou acide sulfurique.

4°) SULFATES D'ALLYLE.

Leur importance croît sans cesse, car ils donnent de hauts rendements ; mais ils sont toxiques.

① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿

CHAPITRE II

L'ALLYLATION DES CARBURES AROMATIQUES PAR LES HALOGENURES D'ALLYLE EN PRESENCE DE CATALYSEURS DE FRIEDEL ET CRAFTS

THE JOURNAL OF THE

ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

OF GREAT BRITAIN AND IRELAND
VOLUME LXXV. PART I. 1905.
PUBLISHED BY THE INSTITUTE.

PARTIE THEORIQUE

A

GENERALITES SUR LA REACTION D'ALKYLATION EN PRESENCE DE CATALYSEURS DE FRIEDEL ET CRAFTS

Parmi toutes les synthèses de Friedel et Crafts, synthèses de cétones, d'acides, d'aldéhydes, etc... les réactions d'alkylation figurent pour une assez faible part.

Le type de l'alkylation réalisée est celui qui consiste à combiner un halogénure d'alkyle ou un alcène avec un carbure en présence d'une faible quantité de catalyseur.

La réaction est plus ou moins énergique suivant le produit à alkyler : Colloway classe ainsi les cycles non substitués par leur facilité de substitution. Par ordre d'activité croissante, nous trouvons :

cyclobenzène benzène naphtalène anthracène thiophène furanne

Les groupements substituants exercent une influence sur la réactivité des carbures, certains groupements augmentant cette réactivité



et d'autres la diminuent



LES CATALYSEURS

Dès 1877, FRIEDEL et GRAVES montrent que le chlorure d'aluminium anhydre peut être utilisé comme catalyseur de condensation dans une méthode générale de synthèse : il est efficace et bon marché.

Depuis, les halogénures de fer, de zinc, de bore, d'étain, de lithium ... ont également été employés soit seul ou en mélange : certains mélanges de tel catalyseur avec tel autre pouvant permettre d'améliorer l'intensité de quelques réactions en détruisant de certaines autres.

1°) CONSTITUTION DES CATALYSEURS.

Du point de vue chimique, ce sont des composés assez variés bien qu'ils soient tous des halogénures.

Nous trouvons un gaz : le fluorure de bore, et des solides. Ils sont tous très hygroscopiques, mais il est des composés oxydants comme le chlorure de fer III, réducteurs tels le chlorure d'étain II ou bien ni oxydants ni réducteurs, par exemple le chlorure de zinc.

Il ne semble donc pas qu'une propriété chimique particulière leur donne le pouvoir d'être catalyseur.

Cependant, si nous considérons la structure électronique de chacun d'entre eux, nous nous apercevons que ce sont tous des accepteurs de doublet électronique, dans des limites selon le théorème de Hückel.

Examinons la constitution électronique de chacun d'entre eux.

LE FLUORURE DE BORE.

+++++

Le bore est constitué par un noyau de masse 11 autour duquel gravitent 5 électrons :

- 2 électrons de niveau d'énergie s sur la couche 1 (notée $1s^2$),
- 2 électrons de niveau d'énergie s sur la couche 2 (notée $2s^2$),
- 1 électron de niveau d'énergie p sur la couche 2 (également noté $2p^1$).

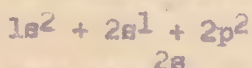
La constitution électronique du bore est alors :



Il faut admettre que dans ses composés, l'état du bore s'est

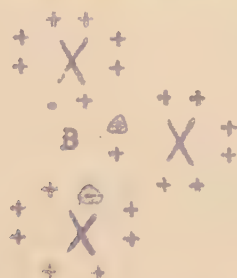
"sortir" l'électron 2s du Bore et de la combiner avec l'atome immédiatement supérieure en énergie et devient un électron p. Or, étant donné que les niveaux d'énergie 2s et 2p ne sont pas très différents, une faible énergie est demandée pour réaliser l'activation : elle peut être fournie par les réactions chimiques.

La configuration électronique du bore devient donc :



L'électron gravite seul sur son orbite et chacun des électrons 2p occupe son orbite particulière : il y a donc 3 électrons "célibataires" et d'après la théorie de LEWIS et LONDON, la covalence du bore est 3.

Les composés halogénés du bore ont alors pour structure 3 atomes d'halogènes reliés par covalence à l'atome de bore.



+ électron de l'halogène
- électron s
Δ électron p } du bore

Nous constatons immédiatement que la couche extérieure du bore n'est pas saturée à 8 électrons.

Il existe donc une lacune : le fluorure de bore est un accepteur d'électrons. Il peut se former des composés d'addition par liaison covalente, comme dans le cas du composé

LE CHLORURE D'ALUMINIUM

+++++

Le cas est identique à celui du bore.

La configuration électronique de l'atome d'ALUMINIUM est :

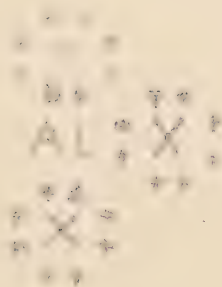


elle devient, dans ses composés halogénés :



par activation d'un électron 3s.

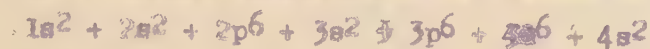
Nous obtenons donc des composés analogues à ceux du bore : des composés de doublets électroniques.



LE CHLORURE DE FER III.

+++++

La structure électronique de l'atome de fer est :



La sous-couche 3d est incomplète. Le fer de valence 2 possédant 4 électrons célibataires de niveau d'énergie d dans la couche 3, obtiendra cette valence par activation d'un électron de la couche 4 qui passe du niveau d'énergie s à p. Le fer de valence 3 possède 5 électrons célibataires de niveau d'énergie d dans la couche 3 : donc un électron 3d s'est activé et est monté au niveau d'énergie immédiatement supérieur qui n'est pas 4s mais 4p. Ainsi après deux activations successives, la constitution électronique du fer serait :



Dans trouvons là encore une structure analogue à celle du fluorure de bore.



12 CHLORURE D'ETAIN.

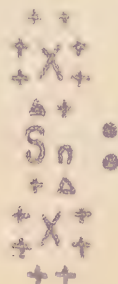
+++++

L'atome d'étain dont la représentation électronique est :



possède sans activation la covalence 2 par ses deux électrons p de la couche 5 sont célibataires.

Ses composés halogénés ont la structure suivante :



Bien que divalents, ces composés peuvent accepter également un doublet.

Par activation d'un électron 5s en électron 5p, nous obtenons l'étain de covalence 4 qui ne présente aucune lacune autour de l'atome central dans ses composés halogénés : donc les halogénures d'étain IV ne doivent pas être des catalyseurs.

13 CHLORURE DE ZINC.

+++++

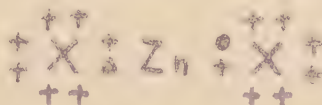
L'atome de zinc possède la constitution :



qui devient dans ses composés :



par activation d'un électron 4s en 4p, la covalence est alors 2 et les halogénures de zinc ont pour formule :



De cette étude sommaire de la constitution électronique des catalyseurs de FRIEDEL et CRAFTS, nous pouvons tirer les formules électroniques générales des différents types et voir s'il existe d'autres atomes répondant à ces formules.

2°) ESSAI DE CLASSIFICATION.

Nous diviserons les catalyseurs en deux grandes classes : celle où le catalyseur est une molécule pouvant accepter un doublet électronique, type "fluorure de bore" (Classe A) ou type "chlorure d'étain" (Classe B), et celle où la molécule de catalyseur peut accepter plusieurs doublets électroniques, type "chlorure de zinc". (Classe B).

CLASSE A TYPE "FLUORURE DE BORE"

+++++

Dans cette classe, l'atome central possède dans les combinaisons halogénées une formule électronique de la forme :



cette forme générale peut "a priori" exister ou bien découler d'une autre forme par activation ; d'où plusieurs catégories d'atomes :

Catégorie I

- - - - -

Atomes possédant la structure électronique :



il n'en existe aucun.

Catégorie II

- - - - -

Atomes activés par passage d'un électron ns au niveau d'énergie np :



structure initiale

structure activée

une condition est nécessaire : $n \geq 2$

Nous trouvons les atomes suivants :

n = 2 B	n = 3 Al	n = 4 Ga	n = 5 In	n = 6 Tl
------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Catégorie III

Atomes activés par passage d'un électron ns au niveau d'énergie np et passage d'un électron(n-1)d au niveau np :

$$1s^2 + \dots + (n-1) d^x + ns^2$$

$$1s^2 + \dots (n-1) d^{x-1} + ns^1 + np^2$$

les conditions sont les suivantes :

$n \geq 4$ car la couche 3 est la première à posséder des électrons de niveau d'énergie d.

$x = 6$ de manière à ce que comme pour le fer, le nombre d'électrons d célibataires sur la couche(n-1)soit maximum.

les atomes répondant à ces conditions sont les suivants :

$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
Fe	n'existe pas	Cs

CLASSE A' TYPE "CHLORURE D'ETAIN".

+++++++ ++++++

les atomes de cette classe répondent à la formule générale :

$$1s^2 + \dots + ns^2 + np^2$$

Catégorie I

Les atomes, du type "chlorure d'étain", possèdent cette forme sans activation. C'est le cas de :

$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
C	Si	Ge	Sn	Pb

Catégorie II

Les atomes, du type "chlorure de titane", obtiennent cette forme par activation de deux électrons(n-1)d en électrons np.

$$1s^2 + \dots + (n-1) d^2 + ns^2$$

avec $n \geq 4$

n = 4	n = 5	n = 6
Ti	Zr	Hf

CLASSE B TYPE "CHLORURE DE ZINC".

+++++++ ++++++

Ce sont les atomes répondant à la formule : $AB^2 + \dots + ns^2$
et où toutes les sous-couches sont saturées.

C'est le cas de :

n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
Be	Mg	Zn	Cd	Hg

TABIEAU RECAPITULATIF

	A		A'		B
n	II	III	I	II	
1	-	-	-	-	-
2	B	-	C	-	BB
3	Al	-	Si	-	Mg
4	Ga	Fe	Ge	Ti	Zn
5	In	-	Sn	Zr	Cd
6	Tl	Os	Pb	Hf	Hg

Il faut cependant apporter des restrictions à la liste ci-dessus :

1°) - Les corps avec lesquels on pourrait théoriquement réaliser des catalyseurs sont rares dans la nature : c'est le cas du Gallium, du Lithium, du Thallium, de l'Ormium, du Zirconium, de l'Hafnium et du Vanadium.

2°) - Les composés dissolvants halogénés de certains métaux ne sont pas connus : par exemple ceux du Carbone et ceux du Silicium.

3°) - Les halogénures de Beryllium et de Magnésium sont bien connus mais ce sont des composés excessivement hygroscopiques qui rendent leur condition d'emploi très difficile.

Il faut également remarquer que le catalyseur est d'autant plus actif que le doublet qui est accepté est plus proche du noyau.

Nous pourrions alors classer la force des catalyseurs et nous aurons l'ordre suivant :



Par exemple le chlorure de plomb anhydre devrait être un catalyseur extrêmement faible du fait de l'éloignement considérable du doublet. Le même cas est posé pour les chlorures de Cadmium et de mercure.

A l'appui de cette théorie, SANDER MICHORIAN (1) indique que des halogénures de Zirconium, Beryllium, Titane, Hafnium, Thallium et Vanadium ont été utilisés avec succès comme catalyseurs de Friedel et Crafts. La littérature signale d'une part que l'on emploie le chlorure de magnésium, cadmium, mercure comme catalyseurs de la réaction de Friedel et Crafts, et d'autre part que la nature de l'halogène importe peu car on utilise aussi les chlorure et bromure de bore et le fluorure d'aluminium.

CONCLUSION.

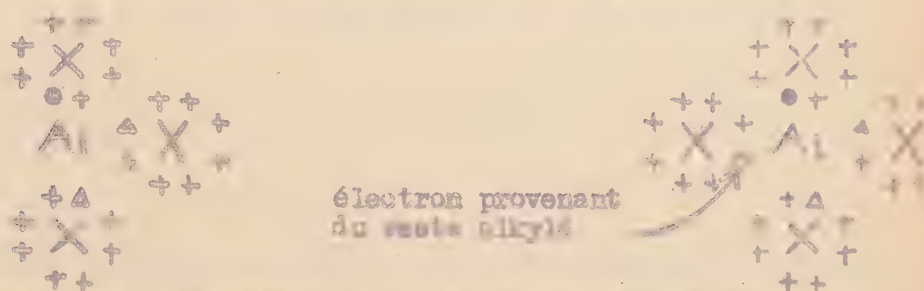
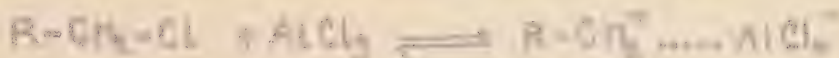
Etant donné que dans chaque catégorie d'atomes, seulement un ou deux peuvent conduire pratiquement à un catalyseur viable, il ne faut donc pas s'étonner de l'apparente diversité chimique des catalyseurs usuels de Friedel et Crafts.

LE MECANISME DE LA REACTION

Beaucoup de théories sont possibles, mais les explications les plus plausibles sont basées sur les trois points suivants (2) :

1^o) Formation d'un composé chimique ionisé qui est électrolyte dans sa conductivité.

Pretons par exemple le cas d'un halogénure d'alkyle :

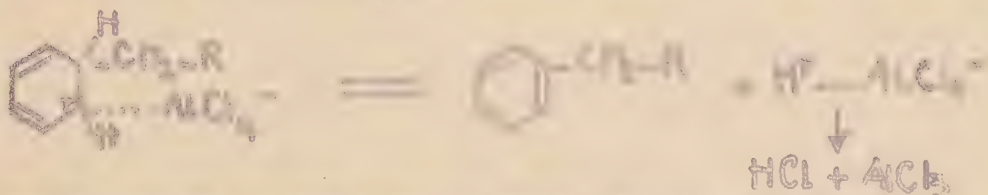


Le chlore de l'halogénure d'alkyle se détache de celui-ci en arrachant un des électrons du carbone, et vient se fixer par covalence sur la molécule de chlorure d'aluminium. La couche extérieure de l'atome d'aluminium est saturée à 8 électrons.

2^o) Réaction du composé chimique ionisé avec les hydrocarbures, phénols, ... par la formation d'un complexe ternaire.



3^o) Dissociation du complexe dans les mêmes étapes, avec élimination d'un hydrogène et du catalyseur.



Cette théorie se confirme par les faits d'expérience suivants :

- une alkylation par un chlorure d'alkyle peut être catalysée par

du bromure d'aluminium : il se produit un dégagement de 85 pour cent d'acide chlorhydrique et de 15 pour cent d'acide bromhydrique.

- en utilisant du chlorure d'aluminium dans lequel une partie des atomes de chlore sont radio-actifs, on recueille de l'acide chlorhydrique partiellement radio-actif.

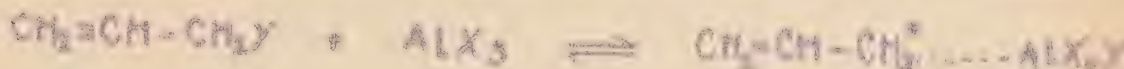
APPLICATION A L'ALKYLATION DE COMPOSES AROMATIQUES PAR LES HALOGENURES D'ALLYLE

Le mécanisme de la réaction est ici compliqué :

REACTION PRINCIPALE

+++++

1°) FORMATION DU COMPLEXE IONIQUE HALOGENURE D'ALLYLE - CATALYSEUR.



halogénure d'allyle

complexe
ionisé

où X et Y représentent des atomes d'halogènes.

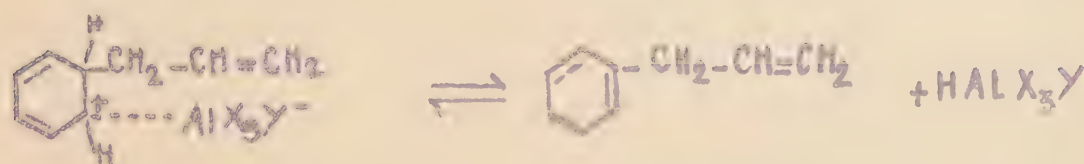
L'expérience indique que le chlorure et le bromure d'allyle ne sont pas conducteurs, mais si l'on introduit l'halogénure d'aluminium correspondant, la solution peut être électrolysée et l'aluminium se concentre à l'anode.

2°) REACTION AVEC LE COMPOSE AROMATIQUE.



Deux pôles de signes contraires apparaissent sur l'aromatique par ouverture d'une double liaison, et l'ion allylique positif neutralise la charge négative de l'aromatique.

3°) DISSOCIATION DU COMPLEXE.

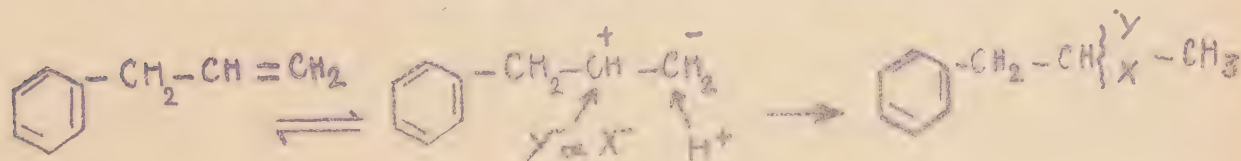


et



L'ion ALX_3Y^- s'éloigne du noyau benzénique en arrachant un proton, il donne une molécule d'allylbenzène et un complexe halogénure d'aluminium, hydracide. Ce composé se dissocie ensuite en halogénure d'aluminium et hydracide.

4°) FIXATION DE L'HYDRACIDE SUR LA DOUBLE LIAISON ALLYLIQUE.



La double liaison allylique s'ouvre et le doublet électronique se fixe sur le carbone extrême. L'hydracide vient s'additionner alors et conduit à un (halogène-2 propyl) benzène.

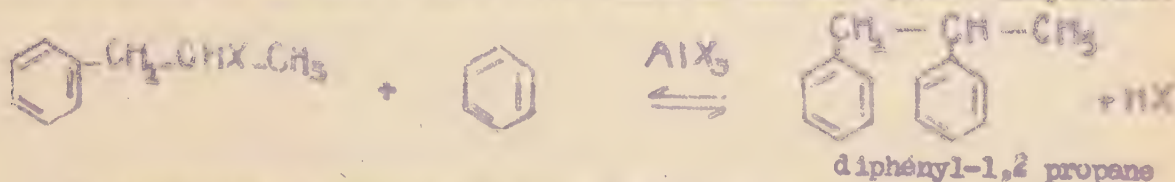
S'il y a un mélange d'hydracides, nous avons un mélange d'(halogène-2 propyl) benzène.

Par conséquent, l'emploi de chlorure d'allyle nécessite l'utilisation de catalyseurs chlorés.

Deux pôles de signes contraires apparaissent sur l'aromatique par ouverture d'une double liaison, et l'ion allylique positif neutralise la charge négative aromatique.

5°) ALKYLATION DE L'AROMATIQUE PAR L'(HALOGENOPROPYL) BENZÈNE.

L'(halogéno-2 propyl) benzène est un agent d'alkylation pour une nouvelle molécule de benzène : nous avons ainsi un nouveau cycle d'alkylation.



Le diphényl-1,2 propane est donc le terme de cette série de réactions.

REACTIONS SECONDAIRES.

+++++

1°) D'un autre côté, l'halogénure d'allyle fixe l'hydracide et donne un dérivé dihalogéné qui se condense avec l'aromatique. Le chlorure d'allyle fixe l'acide chlorhydrique et donne le dichloro-1,3 propane.

Le bromure d'allyle fixe l'acide bromhydrique et donne deux isomères : le dibromo-1,3 propane et

le dibromo-1,2 propane en mélange. Ces composés devenant agents d'alkylation, créent un nouveau processus d'alkylation.

Le dihalogéno-1,3 propane

Ce composé peut réagir sur le benzène et conduire par synthèse de Friedel et Crafts à l'(halogéno-3 propyl) benzène.



Par une nouvelle alkylation, ce composé conduit au diphényl-1,3 propane.

Le dihalogéno-1,2 propane (dans le cas où X = Br)

deux processus sont possibles :

a) - l'halogène extrême réagit, on est conduit à l'(halogéno-2 propyl) benzène :



b) - L'halogène secondaire réagit, on obtient le dérivé iso :



Ces deux produits, par une nouvelle alkylation, conduisent au diphényl-1,2 propane.

2°) D'autres produits secondaires peuvent également prendre naissance au cours de la réaction.

a) - des dérivés polyalkylés, par fixation de plusieurs radicaux halogéno-propyles sur un noyau aromatique.

b) - des produits de polycondensation, par alkylations successives de molécules d'(halogéno propyl) benzène .

En conclusion, ces réactions possibles forment un ensemble complexe, dans lequel l'(halogéno propyl) benzène est un produit intermédiaire qu'il faut isoler.

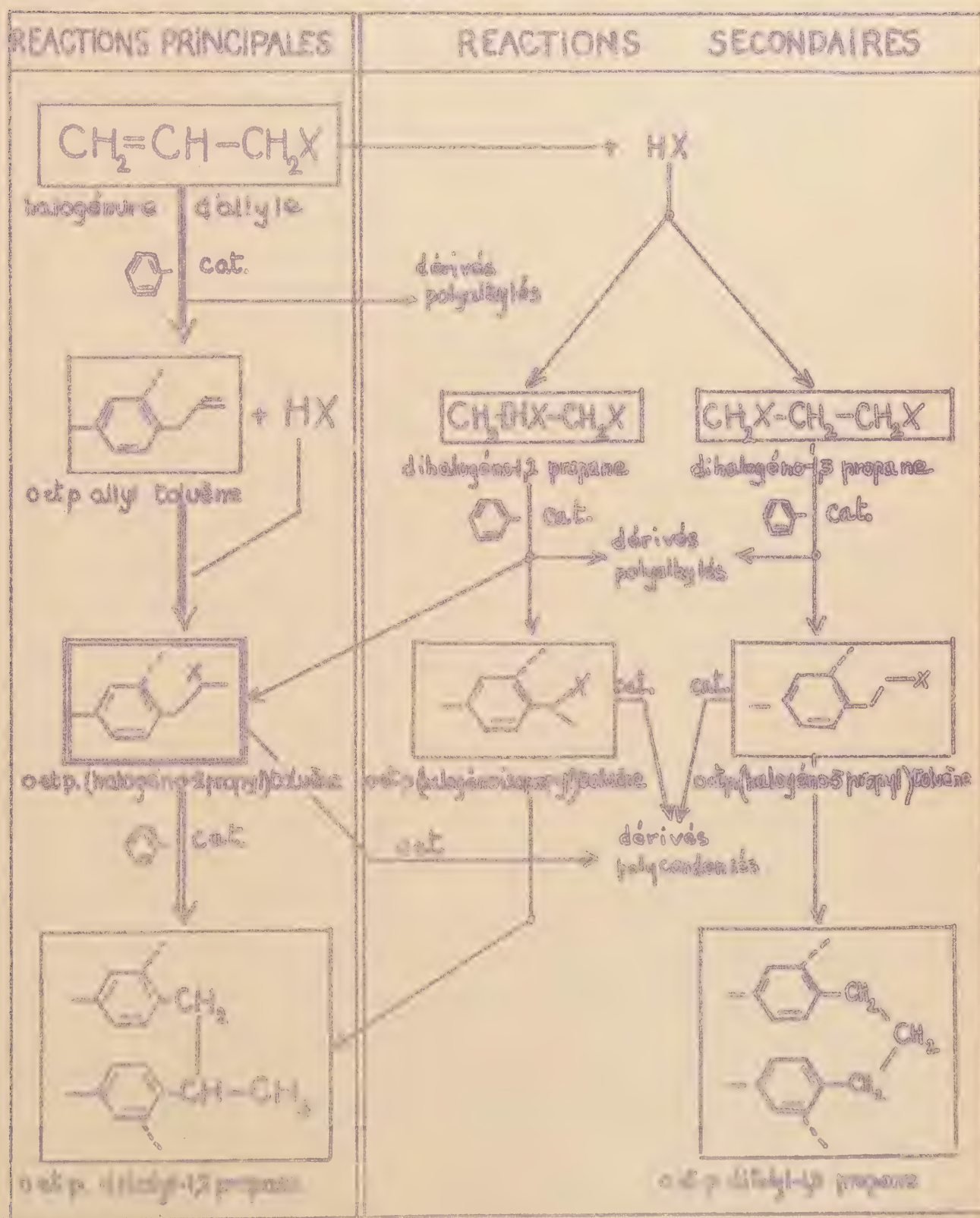
REACTION AVEC LE TOLUENE.

+++++

La molécule de toluène, au sein d'un milieu ionisé, fait apparaître des pôles négatifs dans les positions ortho et para par rapport au groupe méthyle (4) (5) (6).

Les réactions que nous avons indiquées avec le benzène sont valables pour le toluène : nous obtenons les ortho et para (halogéno propyl) toluènes et les composés qui en découlent comme le montre le tableau ci-après.

Alkylation du toluène par un halogénure d'allyle
en présence de catalyseurs de Friedel et Crafts



Nous nous proposons de mettre au point une méthode permettant d'obtenir avec le meilleur rendement possible le (chloro-2 propyl) benzène et quelques uns de ses homologues.

Pour diminuer la vitesse de la réaction et obtenir aussi plus facilement les produits intermédiaires, parmi lesquels se trouvent le (chloro propyl) benzène, nous utilisons, non pas le chlorure d'aluminium, mais des catalyseurs plus doux tels que chlorure de fer III, chlorure de zinc, etc...

Nous nous attachons plus spécialement à l'étude du rendement en fonction des différents facteurs qui peuvent influencer sur la réaction.

B

LE CHLORURE DE FER III ANHYDRE.

MENTZESCU a, le premier, utilisé le chlorure de fer III comme catalyseur de condensation du benzène avec le chlorure d'allyle (7). Signalons les travaux de P. JEAU (11) sur la condensation du toluène avec divers alcools, et ceux de SCHERLING (12) sur la condensation des chlorures d'allyle avec le chlorure de vinylidène. Le chlorure de fer III a également été utilisé par Y. MONTEILS (13 et 14) qui a pu réaliser dans de bonnes conditions la condensation de plusieurs carbures aromatiques avec un certain nombre de cycloènes.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'essayer ce catalyseur et qu'il serait ainsi peut-être possible de nous arrêter au composé intermédiaire désiré, le (chloro-2 propyl) benzène, au cours de la condensation du benzène avec le chlorure d'allyle.

Avant d'étudier l'alkylation, elle-même, il est indispensable de déterminer dans un examen préliminaire, les interréactions des composés qui participent à la condensation.

1°). ETUDE PRELIMINAIRE.

- Lorsqu'on mélange toluène et chlorure d'allyle, il y a miscibilité totale sans réaction chimique apparente. En distillant, on retrouve les produits de départ dans les proportions initiales.

- Lorsqu'on met en présence toluène et chlorure de fer III, on constate une très bonne dispersion de fins cristaux de chlorure de fer III.

- Lorsqu'on ajoute du chlorure de fer III au chlorure d'allyle, il

Il y a d'abord dissolution du chlorure de fer (II) dans le chlorure de fer (III) jusqu'à saturation, ce qui est normal, puis réaction violente et exothermique. Pour déterminer les produits qui se forment au cours de la réaction, nous avons effectué quelques essais selon le mode opératoire.

Mode opératoire.

+++ ++++++++

Dans un ballon à trois tubulures, le chlorure d'allyle est porté à la température désirée et est agité par un moyen mécanique. Le chlorure de fer (II) est ajouté avec précaution. La réaction terminée, on laisse le ballon refroidir à la vapeur. La partie entraînée est lavée, séchée et distillée. La partie non entraînée est extraite à l'éther, lavée à l'acide chlorhydrique dilué pour enlever le chlorure de fer (II) (contrôle au ferrocyanure de potassium) puis à l'eau pure pour éliminer l'acide chlorhydrique (contrôle au nitrate d'argent), séchée à l'éther est lavée et le résidu distillé.

On trouve les résultats suivants :

Distillation		Essai A1	Essai A2	Essai A3
	$\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_2$	30g 0,59 mole	30g 0,59 mole	30g 0,59 mole
	FeCl_3	25g 0,115 mole	5g 0,03 mole	5g 0,03 mole
	T°	0°	20°	-10°
	t	60 min	30 min	30 min
	Reaction I	$E_{b77} = 47-50^\circ$	$E_{b77} = 43-45^\circ$	$E_{b77} = 46-50^\circ$
	" II	$E_{b77} = 90-95^\circ$		
	" III	$E_{b30} = 150-180^\circ$	$E_{b30}^{\text{dec}} = 167-173^\circ$	$E_{b30} = 160-188^\circ$
	" IV	$E_{b30}^{\text{dec}} = 200^\circ$	$E_{b30}^{\text{dec}} = 175-195^\circ$	$E_{b30}^{\text{dec}} = 200-220^\circ$
	" V	résidu faible	résidu abondant	résidu faible
	Cl d'allyle récupéré	5g 0,09 mole	3g 0,03 mole	3g 0,03 mole

Dans l'essai A1, la presque totalité du chlorure d'allyle est transformée en deux produits : nous aurons donc deux fractions :

- la fraction II rectifiée possède les caractéristiques suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Eb } 730 = 92 - 93^\circ \\ \text{Cl} = 61,2 \% \\ d_4^{20} = 1 \end{array} \right.$$

- il y a également du chlore dans la fraction III :

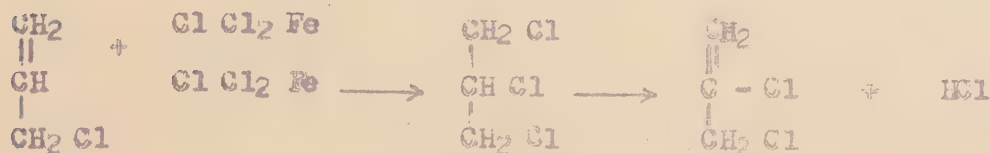
$$\left(\text{Cl} = 58,4 \% \right.$$

Cette réaction entre le chlorure d'allyle et le chlorure de fer III est une gêne pour l'alkylation, car elle provoque la formation des chlorures secondaires et consomme inutilement de la matière première.

Nous n'avons pas caractérisé ces sous-produits, car ce n'est pas notre but, mais il semble que la fraction II de l'essai A1 correspond au dichloro-2,3 propène dont les constantes données par la littérature sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Eb} = 94^\circ \\ d_4^{20} = 1,256 \\ \text{Cl} = 63,7 \% \end{array} \right.$$

Ce composé chloré est en effet le seul qui possède un point d'ébullition aussi bas. Cette réaction pourrait être due à l'effet catalytique du chlorure de fer III, nous aurions la réaction :



Expérimentalement, nous constatons un dégagement violent d'acide chlorhydrique avec formation d'un résidu brownâtre : le chlorure de fer III.

En comparant les trois essais, nous voyons que, à doses secondaires en opérant rapidement, la fraction II disparaît, ce qui indique que la réaction parasite est évitée. D'autre part, l'effet de chlorure par la réaction devrait encore l'atténuer.

2°) ETUDE DE L'ALKYLATION.

Nous allons effectuer des essais avec un seul opératoire-type, valable pour tous les essais à venir.

mode opératoire

+++++

Dans un ballon à 3 tubulures muni d'un agitateur mécanique, on verse

ampoule à brome et d'un thermomètre, on introduit par portions le chlorure de fer III dans le mélange de carbure aromatique et d'halogénure d'allyle agité énergiquement et porté à température voulue.

On jette les produits de la réaction dans de l'eau, on entraîne à la vapeur. On extrait à l'éther la partie entraînée, sèche, chasse l'éther et distille. On extrait également à l'éther la partie non entraînée, lave à l'eau chlorhydrique pour enlever le chlorure de fer III (contrôle au ferrocyanure) puis à l'eau pure pour enlever l'acide chlorhydrique (contrôle au nitrate d'argent), on décante, sèche, chasse l'éther et distille.

Premier essai d'alkylation.

Essai 14

	90 g	$n = 0,98$	$n_0 = 2,5$
	30 g	$n = 0,39$	
Fe Cl ₃	50 g	$n = 0,31$	$n_0 = 0,77$
T		20°	
t		24 h	

Nous appelons "T" la température et "t" la durée de l'opération. "n" est le nombre de molécules du réactif employé et "n₀" le nombre de molécules de toluène ou de chlorure de fer III rapporté à une molécule de chlorure d'allyle.

Résultats

1 - Distillation de la première fraction : partie entraînée.

Eb₇₃₅ = 105 - 110°

toluène

2 - Distillation de la seconde fraction : partie non entraînée.

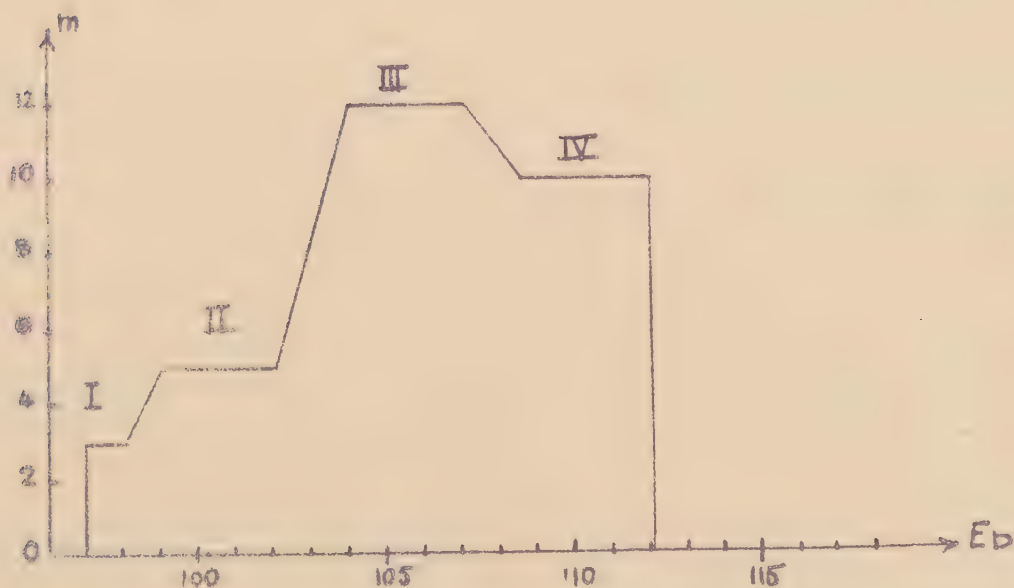
	Eb ₇₃₅	= 105 - 110°	toluène		
(A	(Eb _{15,5}	= 91 - 100°	?	3 g	avec chlore
(	(Eb _{15,5}	= 100 - 110°	?	1 g	avec chlore
(B	Eb _{15,5}	= 150 - 170°	?	5,2 g	sans chlore
(C	Eb _{15,5}	= ... 240°	?	5,7 g	
(D	résidu			1,8 g	

3 - Identification de la fraction A : c'est la fraction qui nous intéresse car elle renferme un produit chloré.

Afin d'opérer sur une plus grosse quantité de produit, nous répétons plusieurs fois cet essai et nous groupons les fractions correspondantes. Nous rectifions, nous obtenons les nouvelles fractions :

(I	Eb ₁₈	= 97 - 98°	3 g
(II	sb ₁₈	= 99 - 102°	5 g
(III	Eb ₁₈	= 103,5 - 107°	12 g
(IV	Eb ₁₈	= 108,5 - 112°	10 g
(V	résidu		négligeable

Diagramme de rectification



Les fractions I et II sont les totales de distillation renfermant un peu de toluène. Nous étudions les fractions III et IV dont les caractéristiques sont :

	d_{4}^{20}	d_{4}^{25}	n_D^{20}	R M
III	1,5190	1,008	1,514	50,03
IV	1,5190	1,008	1,514	50,03

III et IV ne forment donc qu'une seule fraction malgré l'étagement du point d'ébullition. Cette fraction semble être constituée essentiellement de (chloro propyl) toluène dont on peut calculer les constantes suivantes :

$$(R M_{th} = 49,67$$

$$(Cl_{th}\% = 21$$

Le premier essai nous montre qu'il se forme effectivement du (chloro propyl) toluène à côté de composés de condensation plus poussée.

Avant toute étude de constitution, nous allons chercher à augmenter le rendement en (chloro propyl) toluène. Pour cela nous ferons varier un par un les différents facteurs influant sur la réaction.

Dans les essais qui vont suivre, le produit de condensation sera toujours séparé par distillation en 4 fractions A, B, C, D, caractérisés par les températures suivantes :

A : fraction $Eb_{20} = 100 - 120^{\circ}$

B : fraction $Eb_{20} = 150 - 190^{\circ}$

C : fraction $Eb_{20} = 200 - 250^{\circ}$

D : résidu

Etude de l'influence de la température.

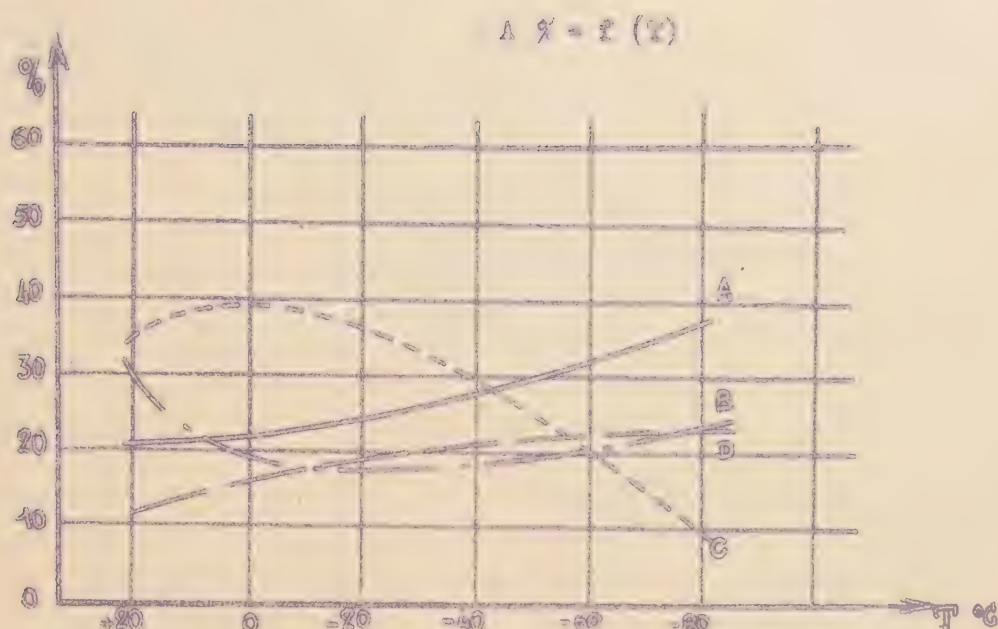
Nous désignerons par m_m la masse et par n_m le nombre de molécules de chacun des produits, n_{ar} étant le nombre de molécules de carbure aro-

matiques ou de catalyseur pour une molécule d'halogénure d'allyle.

	Essai A 4	Essai A 5	Essai A 6
	90g $n=0,98$ $n_D=2,5$	90g $n=0,98$ $n_D=2,5$	100g $n=1,10$ $n_D=2,7$
$CH_2=CH-CH_2Cl$	30g $n=0,39$	30g $n=0,39$	30g $n=0,39$
$FeCl_3$	50g $n=0,31$ $n_D=0,77$	50g $n=0,31$ $n_D=0,77$	37g $n=0,28$ $n_D=0,79$
T	20°	0°	-80°
t	24 h	24 h	2 h 30 mn
 fraction entraînée	$E_{b_{735}} = 105-110^\circ$	$E_{b_{742}} = 107-111^\circ$	$E_{b_{742}} = 103-110^\circ$
	$E_{b_{735}} = 105-110^\circ$	$E_{b_{742}} = 107-111^\circ$	$E_{b_{742}} = 103-110^\circ$
A	$E_{b_{155}} = 91-110^\circ$ 4g A%=24	$E_{b_{16}} = 103-110^\circ$ 3,8g A%=23	$E_{b_{17}} = 103-110^\circ$ 2,3g A%=29
B	$E_{b_{155}} = 50-170^\circ$ 5,2g B%=30	$E_{b_{16}} = 50-170^\circ$ 3,4g B%=20	$E_{b_{17}} = 80-190^\circ$ 1,3g B%=25
C	$E_{b_{162}} = 180-240^\circ$ 5,7g C%=34	$E_{b_{16}} = 180-250^\circ$ 6,6g C%=40	$E_{b_{17}} = 190-230^\circ$ 0,5g C%=9,5
D	1,8g D%=12	2,8g D%=17	1,25g D%=25

Remarque : l'essai A 6 est effectué dans des conditions un peu différentes des deux autres. Pour atteindre -80°, nous sommes obligés d'utiliser un mélange réfrigérant alcool-neige carbonique. La consommation en neige carbonique est élevée, ceci ne permet pas de pousser la réaction au delà du temps indiqué. Nous n'avons donc pas pu employer la même quantité de catalyseur pour cet essai. Néanmoins, comme nous le verrons dans l'étude qui suit, il peut être comparé aux deux autres.

Diagramme



La conclusion immédiate est qu'un abaissement de la température favorise la formation du produit A.

Etude de l'influence de la durée de la réaction.

Nous avons effectué des essais à des températures variées : + 20°, 0°, -80°.

Température : + 20°

Nous opérons dans les conditions de l'essai A4, nous arrêtons la réaction au bout de temps différents et nous distillons le chlorure d'allyle n'ayant pas réagi.

t mn	0	15	30	45	60	120
masse de cl. d'allyle distillé en g	30	0,80	0,75	0,75	0,75	0,71

La réaction est donc pratiquement instantanée.

Température : 0°

Au bout de 30 mn, nous distillons et nous recueillons 0,90 g de chlorure d'allyle, c'est-à-dire sensiblement la même quantité que précédemment. La réaction est également terminée au bout de 30 mn. (Ce fait rend valable la comparaison des essais A4, A5, A6.)

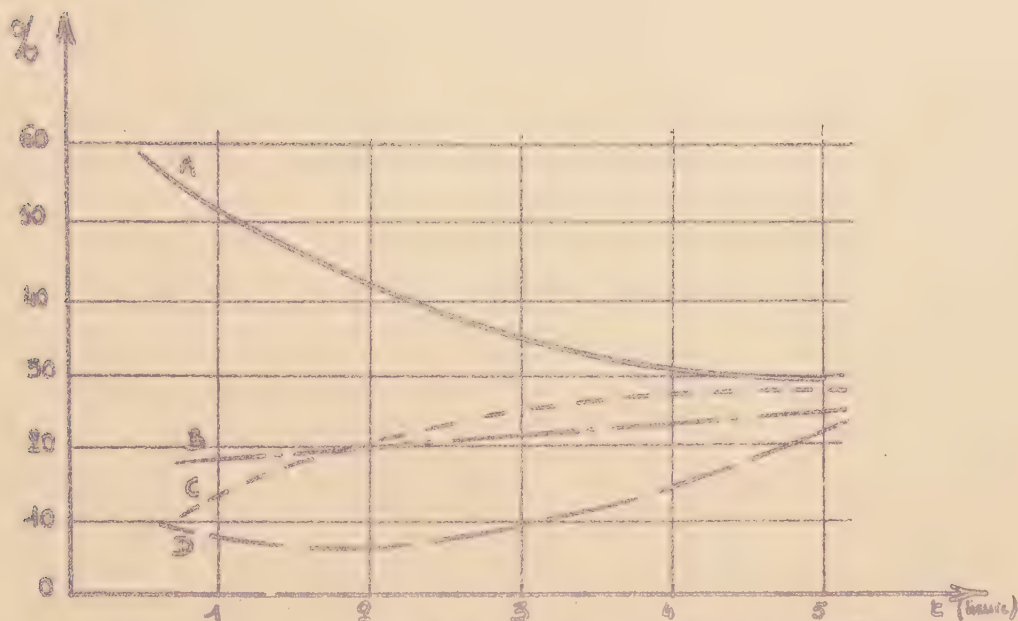
Température : -80°

Pour ces essais nous employons le mode opératoire indiqué précédemment (p. 21-22). Nous opérons dans le mélange réfrigérant neige carbonique-éthanol, ce qui permet d'atteindre -80°

	Essai A6	Essai A7	Essai A8
	100 g	$n = 1,10$	$n_0 = 2,7$
AlCl_3	30 g	$n = 0,39$	
FeCl_3	37 g	$n = 0,23$	$n_0 = 0,59$
T°	-80°		
t	2 ^h 30 mn	5 ^h	30 mn
 Fraction entrainée	$E_{\text{Al}} = 103-110^\circ$	$E_{\text{Al}} = 107-120^\circ$	$E_{\text{Al}} = 98-110^\circ$
	$E_{\text{Fe}} = 103-110^\circ$		$E_{\text{Fe}} = 99-110^\circ$
A	$E_{\text{Al}} = 103-110^\circ$ 2,3 g 10% 39	$E_{\text{Al}} = 107-120^\circ$ 0,7 g 10% 21	$E_{\text{Al}} = 98-110^\circ$ 1,4 g 10% 60
B	$E_{\text{Al}} = 110-120^\circ$ 1,3 g 10% 25	$E_{\text{Al}} = 117-125^\circ$ 7,3 g 10% 20	$E_{\text{Al}} = 110-120^\circ$ 4,5 g 10% 11
C	$E_{\text{Al}} = 110-120^\circ$ 0,5 g 10% 13	$E_{\text{Al}} = 117-125^\circ$ 4 g 10% 12	$E_{\text{Al}} = 110-120^\circ$ 5,5 g 10% 13
D	1,25 g 10% 13	5 g 10% 27	2 g 10% 5

Diagramme

teneur en fonction de la durée de réaction.



La réaction est encore très rapide, la fraction A [(chloro propyl) toluène] disparaît au profit des produits plus condensés. Nous avons donc intérêt à limiter le plus possible la durée de la réaction.

Etude de l'influence de la dose de catalyseur.

	Catalyseur		Catalyseur	
C_6H_6	30g	$n=0,008$ $w=2,2$	40g	$n=0,44$ $n_0=5,1$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	30g	$n=0,008$	10g	$n=0,13$
FeCl_3	50g	$n=0,008$ $w=10$		
η	20°		20°	
t	24h		30 min	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$E_{b, \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} = 115-118^\circ$			
C_6H_6	$E_{b, \text{C}_6\text{H}_6} = 115-118^\circ$			
A				
B	$E_{b, \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} = 115-118^\circ$ $E_{b, \text{C}_6\text{H}_6} = 115-118^\circ$			
C				
D				

La comparaison de nos deux types d'analyse fait voir que le pourcentage de la fraction A dans les produits condensés est sensiblement le même dans les deux cas, mais que le rendement en chlorure de benzyle est beaucoup plus élevé pour un essai effectué rapidement avec une faible dose de catalyseur.

Etude de l'influence de la masse totale des produits réagissants

	Essai 43		Essai 47	
<chem>c1ccccc1</chem>	40g	n=0,4 n ₀ =3,4	800g	n=8,8 n ₀ =34
<chem>CC1=CC=CC=C1Cl</chem>	10g	n=0,1	200g	n=2,2
<chem>FeCl3</chem>	1g	n=0,01 n ₀ =0,1	20g	n=0,2 n ₀ =1,0
T	20°		20°	
t	30 min		30 min	
<chem>c1ccccc1</chem> cractes mélange	E ₄₃ =105-108		E ₄₇ =109-112	
<chem>c1ccccc1</chem>			30g	
A	E _A =110-125 (1) $\frac{M_{A,27}}{M_{A,27}}$		E _A =121-130 50g $\frac{M_{A,27}}{M_{A,27}}$	
B	E _B =130-200 5g $\frac{M_{B,27}}{M_{B,27}}$		E _B =170-200 50g	
C	E _C =200-230 20g $\frac{M_{C,27}}{M_{C,27}}$		E _C =230-245	
D	E _D =245-255			

Nous voyons qu'en multipliant par 20 la masse des réactifs, le rendement ne trouve divisé par 1. Il y a donc intérêt à opérer sur de petites quantités à la fois.

Etude du mode opératoire.

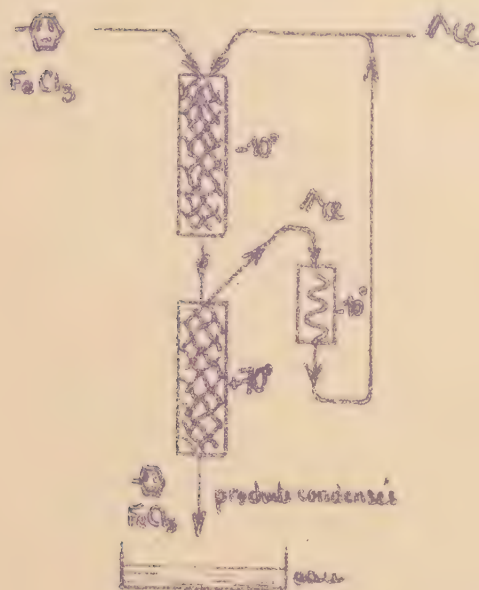
Les essais portent sur les différents procédés notés dans le tableau ci-dessous. Le mode opératoire est schématisé dans la colonne de gauche.

I		La réaction met un certain temps à démarrer, puis elle part et est tout de suite très violente. Une fois calmée, l'addition de chlorure d'allyle ne provoque plus aucune réaction : le catalyseur est annihilé ; on constate un fort brunissement.
II		On imbibes le chlorure de fer III avec le minimum de toluène et on verse en agitant énergiquement le mélange chlorure d'allyle-toluène. La réaction est très longue à démarrer, lorsqu'elle part, elle est très vive : le chlorure d'allyle distille. Coloration importante due à la formation de résines.
III		On verse dans le chlorure d'allyle une suspension de chlorure de fer III dans le toluène. La réaction longue à démarrer, part et se poursuit lentement. La masse se colore beaucoup moins que précédemment. Le rendement est de l'ordre de 20 pour cent.
IV		C'est le procédé habituel. A chaque addition de chlorure de fer III, il y a forte résinification. Départ abondant d'acide chlorhydrique. Le rendement est de l'ordre de 10 pour cent.
V		La réaction est fortement freinée, mais la formation de résines n'est pas évitée.

Le mode opératoire III donne le plus de satisfaction.

Etude d'un appareil de marche continue.

Nous avons opéré comme suit :



On admet dans une colonne à ruissellement une suspension de chlorure de fer III dans le toluène d'une part, et le chlorure d'allyle d'autre part. Les produits réagissent dans la colonne refroidie à -10° et tombent dans une seconde colonne chauffée à 70° : le chlorure d'allyle restant est vaporisé puis condensé et recyclé. Le toluène, le chlorure de fer III et le produits condensés tombent dans de l'eau qui détruit le catalyseur. Les produits sont extraits à l'éther et distillés.

L'appareil a été mis au point sans chlorure de fer III en admettant en tête un mélange de toluène et de chlorure d'allyle : nous obtenons alors une bonne séparation de ces deux produits.

Essai de l'alkylation.

Nous nous sommes heurtés aux difficultés suivantes :

- 1) - La suspension de chlorure de fer III dans le toluène n'est pas assez bonne : au bout de peu de temps, les particules de chlorure tombent au fond de l'ampoule : il passe beaucoup plus de catalyseur au début qu'en fin de réaction.
- 2) - La réaction démarre bien mais s'arrête faute de catalyseur neuf.
- 3) - Le haut de la colonne de réaction est encombré par des grains de catalyseur recouverts d'une couche de résine : ces grains s'agglutinent les uns aux autres et provoquent le bouchage de la colonne.

Nous avons essayé de remédier à ces inconvénients en améliorant la suspension par l'agitation du liquide : cette opération est trop délicate. D'autre part, nous avons cherché un solvant non aqueux du chlorure de fer III : le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, l'éther de pétrole, le cyclohexane ne sont pas solvants. L'éther forme un complexe avec le chlorure de fer III qui s'y dissout mais perd sa qualité de catalyseur. Faute de mise au point pratique, ce procédé continu est abandonné.

3°) ETUDE DES PRODUITS OBTENUS

Nous avons étudié successivement les trois fractions A, B, C.

Etude de la fraction "A".

Rectification :

1^{er} tour

2^{ème} tour

3^{ème} tour

Eb _{16,5} = 95 - 105°	Eb ₁₇ = 105 - 107°	Eb _{16,5} = 107 - 108°
Eb _{16,5} = 105 - 108,5°	Eb ₁₇ = 107 - 109°	Eb _{16,5} = 108 - 108,5°
Eb _{16,5} = 108,5 - 110°	Eb ₁₇ = 109 - 110°	Eb _{16,5} = 108,5 - 110°

Constantes physiques :

$$Eb_{16,5} = 108 - 108,5^{\circ}$$

$$d_4^{20} = 1,5211$$

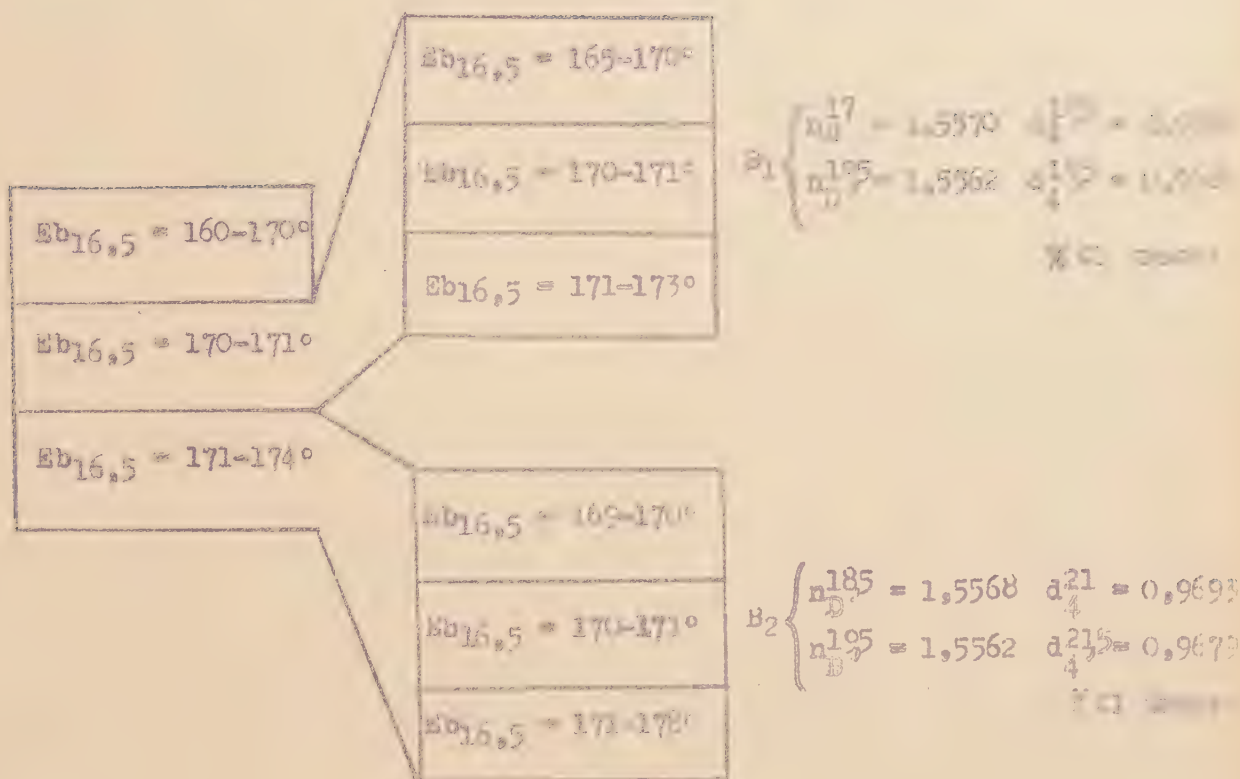
$$d_4^{20} = 1,021$$

$$Cl \% = 20,1 \quad (calc. 21)$$

$$R. M. = 50,28 \quad (calc. 40,67)$$

Ce produit correspond au (chloro propyl) toluène.

Etude de la fraction "B".



Les fractions B₁ et B₂ sont identiques : les constantes de cette fraction sont donc :

$$\begin{array}{lcl}
 Eb_{20} = 174-175^\circ & d_4^{19,5} = 0,9684 & \\
 & n_D^{19,5} = 1,5562 & RM = 74,37 \quad \% Cl \text{ traces}
 \end{array}$$

Elle est vraisemblablement constituée de ditolylpropane dont les constantes connues sont :

$$\begin{array}{lcl}
 Eb = 312-314^\circ & d_4^{20} = 0,9694 & RM_{th} = 73,52 \quad \% Cl \text{ traces}
 \end{array}$$

Etude de la fraction "C".

$E_{b15} = 170-180^\circ$
$E_{b15} = 190-210^\circ$
$E_{b15}^{des} = 210-230^\circ$

$$n_D^{20,5} = 1,5560$$

$$d_4^{20,5} = 0,9958$$

$$\%Cl = 5 \%$$

4°) CONCLUSIONS DES ESSAIS AU CHLORURE DE FER III.

L'utilisation du chlorure de fer III anhydre comme catalyseur de l'alkylation du toluène par le chlorure d'allyle conduit à la formation d'un (chloro propyl) toluène et de produits de condensation plus poussée parmi lesquels se trouve le ditolylpropane.

Nous avons pu isoler un (chloro propyl) toluène alors que Iosev, qui avait étudié cette même alkylation, supposait seulement son existence. Ceci est dû aux conditions plus douces dans lesquelles nous avons opéré et qui nous ont permis d'isoler les produits intermédiaires de la réaction.

Par contre, Menitsaev, en opérant sur le benzène avait bien obtenu un (chloro-2 propyl) benzène.

Malheureusement, le meilleur rendement obtenu n'est que de l'ordre de 30 pour cent. Ce rendement est une fonction décroissante de la température et de la durée de la réaction, du pourcentage de catalyseur, de la masse des réactifs et aussi du rapport toluène/chlorure d'allyle.

Dans le but d'utiliser un catalyseur plus sélectif que le chlorure de fer III, nous allons essayer le chlorure de zinc anhydre.

LE CHLORURE DE ZINC ANHYDRE (Essais de B₁ à B₇)

Comme précédemment, nous étudions d'abord les interréactions des produits qui participent à la condensation.

1°) EXAMEN PRELIMINAIRE

- le chlorure de zinc est insoluble dans le toluène.
- il n'y a aucune réaction si l'on mélange chlorure d'allyle et chlorure de zinc. Les réactions parasites ne sont donc pas à craindre dans ce cas.

2°) ETUDE DE L'ALKYLATION.

Premiers essais d'alkylation.

=====

Nous avons effectué trois essais avec le mode opératoire suivant :

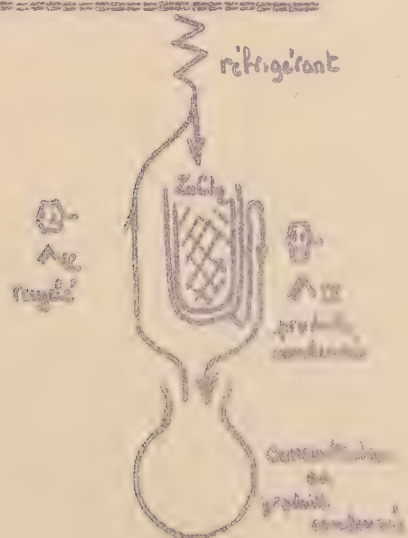
Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffe à reflux le mélange des trois réactifs pendant des durées différentes. On détruit par l'eau, lave, extrait à l'éther, sèche, chasse l'éther et distille.

Comme précédemment, les masses des différentes fractions sont notées dans le tableau suivant:

	Essai B1	Essai B2	Ess B3
	10 g	$n = 0,11$	$n_0 = 1$
 <chem>CCCl</chem>	8,5 g	$n = 0,11$	
<chem>ZnCl2</chem>	5 g		
T		450	
t	2 h	4 h	9 h
 <chem>CCCl</chem>	3,5 g	0,0 g	0,4 g
	9,8 g	9,5 g	8,4 g
Fraction Solprop. Sol.	0,4 g	0	0
résidu	1,3 g	4,4 g	7,1 g

La première partie de la condensation a lieu dans le ballon à réfrigérant à eau mais le (chloro propyl) toluène formé se transforme encore très vite en produits plus condensés. Nous allons essayer de profiter de ces faibles vitesses pour éliminer par un moyen physique le (chloro propyl) toluène au fur et à mesure de sa formation.

La méthode du soxhlet.



Dans cette méthode, un mélange de toluène et de chlorure d'allyle est vaporisé dans un ballon. Les vapeurs sont condensées et le liquide retombe dans la cartouche du soxhlet garnie de chlorure de zinc grossièrement pulvérisé. Les produits réagissent dans la cartouche. Plus la durée de stationnement dans cette cartouche sera courte, moins le (chloro propyl) toluène formé pourra donner lieu à une condensation plus poussée : la réaction dépend donc de la vitesse de la vaporisation.

Les produits de condensation tombent

dans le ballon de distillation où l'on peut espérer les concentrer. Formol et chlorure d'allyle sont continuellement recue

Nous avons effectué les 3 essais suivants :

	Essai B4	Essai B5	Essai B6
13	30g		30g
14	30g		30g + 30g + 30g
t	2h	7h	10h
Fraction Méthylol	$E_{12} = 90-96^\circ n_D^{20} = 1,520$	$E_{12} = 90-110^\circ n_D^{20} = 1,521$	3g
résidu	très faible	très important 18g	très faible

Après les essais B4 et B5, nous voyons que la condensation a bien lieu mais nécessite des temps de réaction élevés. D'autre part, l'essai B6 indique que des traces de catalyseur contenues dans le ballon de distillation sont suffisantes pour provoquer la formation de résine. Différents stabilisateurs ont été essayés : l'hydroquinone, l'acétone par la rédistillation ; la triéthylamine et la triéthylamine chlorure sont inefficaces. Par contre, le perchlorate de sodium donne de très bons résultats.

La production de (allure propyl) polymère est malheureusement très faible.

La méthode de la colonne de minéralisation.



Cette méthode est une variante de celle du Soxhlet : le principe de fonctionnement est identique.

Nous garnissons la colonne de chlorure de zinc déposé sur grains de perle comme support : ce catalyseur est préparé en fondant le chlorure de zinc et en incorporant la perle en refroidissant. Nous obtenons ainsi des grains de catalyseur garnissant parfaitement la colonne.

LE CATALYSEUR MIXTE : CHLORURE DE ZINC-CHLORURE DE FER III.

(Essais D₁ à D₃)

Nous avons cherché à activer le chlorure de zinc en y incorporant des proportions variables de chlorure de fer III : celui-ci agissant comme promoteur. Dans ces essais, nous utilisons la colonne à ruissellement employée pour l'essai B₇.

Pour avoir des résultats tout à fait précis, nous déterminons les pertes en chlorure d'allyle pouvant se produire dans l'appareil à ruissellement. Le chlorure d'allyle bout en effet à 43°, et il est très difficile de le condenser même avec un réfrigérant puissant. D'autre part, des quantités notables peuvent être absorbées par la pierre ponce garnissant la colonne.

Etude des pertes en chlorure d'allyle dans l'appareil. (Essais C₁ à C₆)

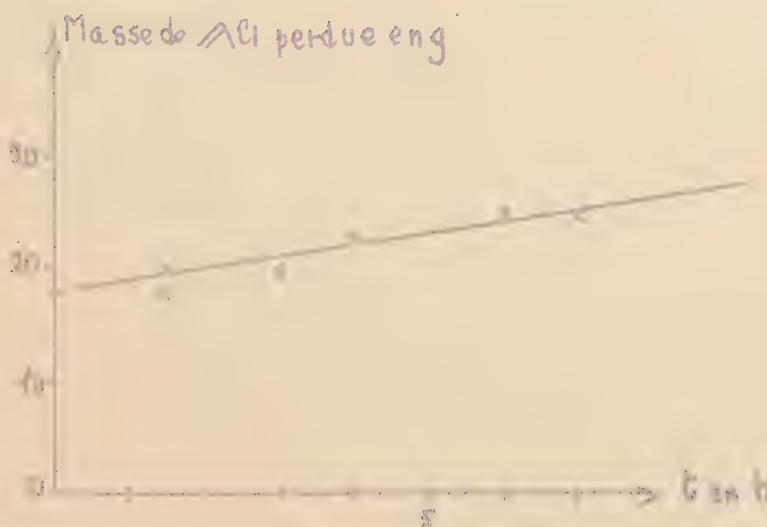
Nous faisons fonctionner l'appareil dans les conditions habituelles, mais en garnissant la colonne de grains de ponce non recouverts de catalyseur.

Nous avons réalisé les essais suivants :

Essais	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	50g				100g	
AlCl	50g				100g	
t	3h	6h	1h30mn	4h	1h30mn	7h
AlCl dist	30g	25g	30g	27g	82g	76g
AlCl ponce	20g	15g	20g	23g	18g	25g

Diagramme :

Pertes en chlorure d'allyle en fonction du temps



En première approximation, nous pouvons assimiler la courbe à une droite d'équation : $m = m_0 + at$

m : pertes totales

m_0 : pertes dues au vieillage, inhibition de la pompe,...

a : pertes horaires par volatilité.

On trouve : $m = 18 + t$

Nous tiendrons maintenant compte de ces pertes.

D'autre part, le liquide se trouvant dans le ballon de distillation titre 45 pour cent en chlorure d'allyle, et le mélange recylé en tête, 90 pour cent.

Etude de l'alkylation.

Pendant cette étude, nous désignons par "L" les produits de condensation légers, ceux qui distillent vers 15°, et par "P" les produits de condensation plus poussée.

Les condensateurs sont réglés sur l'échelle indiquée à titre, lequel est

incorporés des grains de ponce puis du chlorure de fer III quand le zéolithe est suffisamment disséminé.

Nous trouvons les résultats suivants :

	Essai D1	Essai D2	Essai D3
	50g		100g
	50g		75g
Catal.	$ZnCl_2 + 2\% FeCl_3$	$ZnCl_2 + 1\% FeCl_3$	$ZnCl_2 + 0,5\% FeCl_3$
t	8h	7h	24h
	35g	37g	27g
	33g	37g	43g
A	$E_{b17} = 73-100^\circ$ 0,5g	$E_{b17} = 90-120^\circ$ 6,5g	$E_{b17} = 78-115^\circ$ 20g
B	$E_{b17} \geq 120^\circ$ 4,5g	$E_{b17} \geq 110^\circ$ 2g	$E_{b17} \geq 120^\circ$ 9,4g

Nous constatons que : Quo plus la concentration en chlorure de fer III est faible, plus la formation de produits légers est favorisée.

Etude des produits condensés légers de l'essai D3.

Fraction A $E_{b17} = 78-115^\circ$

$E_{b16} = 75-100^\circ$ 12 g	$E_{b13} = 60-65^\circ$
	$E_{b14} = 90-100^\circ$
	$E_{b17} = 67-100^\circ$
$E_{b16} = 100-105^\circ$	$E_{b17} = 100-110^\circ$
$E_{b16} = 105-115^\circ$ 9 g	$E_{b13} = 96-99^\circ$
	$E_{b17} = 99-110^\circ$

$$I \quad n_D^{20,5} = 1,5114 \quad d_4^{20,5} = 0,9224$$

Cl % = traces

$$II \quad n_D^{20,5} = 1,5204 \quad d_4^{20,5} = 1,003$$

Cl % = 21

La fraction I pourrait être l'allyltoluène (R. L._{th} : 44,34
R. L._{exp} : 44,45). D'autre part, l'essai de recherche de la double liaison
par le brome est positif.

La fraction II est le (chloro propyl) toluène
(R. L._{th} : 49,67 R. L._{exp} : 50,57)

Le rendement pratique en (chloro propyl) toluène est de 8 pour cent,
mais monte à 46 pour cent si l'on tient compte des pertes et du recyclage.

Conclusion sur l'essai D₃

Nous obtenons deux fois plus de produits légers que le produit lourd.
Si l'on considère que l'allyltoluène peut être facilement converti par addi-
tion d'acide chlorhydrique en (chloro propyl) toluène, on peut admettre qu'il
l'on recueille environ 60 pour cent de produits intéressants.

Bilan pondéral

	Avant réaction	Après réaction	
Toluène	100g	recyclé	62g
Chl. d'allyle	75g	"	27g
			30g
	<u>175g</u>		<u>119g</u>

Il y a donc 66 g de perte dont 47 g du chlorure d'allyle perdu par
volatilité, imbibition, etc.

Si l'on tient compte du temps de fonctionnement, il se forme en
24 heures, pour 175 g au départ, 50 g de produits de condensation.
Le rendement horaire n'est que de 0,7 pour cent.

Les rendements sont encore ici beaucoup trop faibles et la longue
durée de réaction entraîne des pertes importantes en chlorure d'allyle.

Action activante du chlorure de fer III

Si l'on définit l'"activité catalytique" comme étant la masse de
produits condensés par heure pour 1.0 g de composé initial.

rendement brut : 5,5 pour cent

rendement calculé en
tenant compte du
recyclage : 8,5 pour cent

rendement calculé en
tenant compte des
pertes : 20,5 pour cent.

Les rendements sont donc ici trop faibles, parce que la réaction est trop lente, ce qui entraîne des pertes importantes en chlorure d'allyle.

LE CATALYSEUR MIXTE :

CHLORURE DE ZINC-CHLORURE D'ALUMINIUM

Essais E₁ et E₂

Nous utilisons le chlorure d'aluminium comme promoteur et pensons ainsi activer davantage le chlorure de zinc.

Nous effectuons les essais suivants :

	Essai E ₁	Essai E ₂
	120g	
	80g	
Catal.	ZnCl ₂ + 1% AlCl ₃	
t	20h	24h
T	non contrôlée	20°
	63,3g	135g
	16,5g	62g
Fraction allylcoluène	E _{bp} =68-76° $\frac{10}{15}=1,5125$ 15g	E _{bp} =62-75° 1,4
Fraction chl-propylol.	E _{bp} =105-117° $\frac{10}{15}=1,5200$ 11g	E _{bp} =103-117° 2,1
résidu	3g	3g
Pouvoir catalyt.	1,19	0,21
Sélectivité	0,68% transformé	98% transformé

Nous voyons que si, au lieu de laisser la réaction chauffer, nous maintenons la température à 20°, la sélectivité du catalyseur est la même, mais son activité catalytique est très diminuée.

suivants. Les valeurs des différents rendements pour l'essai E₁ sont les

Rendement brut : 9,7 pour cent

Rendement calculé
en tenant compte
du recyclage : 12 pour cent

Rendement calculé
en tenant compte
des pertes : 26 pour cent

Les réactifs, les plus purs disponibles ont été utilisés les
solvants du Dr III sont purs, mais encore faibles.

Nous avons donc essayé à abandonner complètement le chlorure de zinc
pour un autre promoteur, comme suit :

IDENTIFICATION DES PRODUITS OBTENUS.

Nous étudions surtout la constitution du (chlorure propyle) toluène car
l'acide sulfurique pur ne nous intéresse pas particulièrement.

10) ANALYSE DU (CHLORURE PROPYLE) TOLUÈNE.

L'étude de la constitution de ce produit se divise en deux parties :
d'une part, l'étude de la position des chaînes, et d'autre part celle de la
chaîne propyle.

Etude de la position des chaînes.

Nous nous sommes occupés de l'analyse du (chlorure propyle) toluène et, par
suite, nous avons pu constater que ce produit est saturé par le
permanganate de potassium en solution alcaline.

Il est donc évident qu'il s'agit d'un composé saturé :

1 - L'analyse du produit par l'acide sulfurique.

Nous avons pu constater que ce produit est saturé par le réactif et
qu'il donne des gouttes d'acide sulfurique concentré. Par dilution dans l'eau
on obtient une solution la solution est caractéristique, l'acide
sulfurique ne pouvant seul donner cette réaction.

2 - Analyse du produit par le réactif d'acide sulfurique.

Nous avons pu constater que ce produit est saturé par le permanganate
de potassium puis nous ajoutons le méthanol. Après addition d'eau, on
obtient un solide qui est recristallisé dans le méthanol à 80 pour cent.

Nous avons pu constater que ce produit est saturé à 80 pour cent
dans le méthanol un solide qui fond à :

$$\begin{aligned} F &= 141-142^{\circ} \\ F_{\text{pur}} &= 144-145^{\circ} \end{aligned}$$

ORTHO	META	PARA
F ₂ Liquide	F = VI°	F = IVI°

Nous avons préparé un diméthyl téréphtalate fondant à :

$$\left\{ \begin{array}{l} F = 141-142^{\circ} \\ F_{\text{corr}} = 144-145^{\circ} \end{array} \right.$$

L'essai de mélange indique un point de fusion

$$\left\{ \begin{array}{l} F = 141-142^{\circ} \\ F_{\text{corr}} = 144-145^{\circ} \end{array} \right.$$

Le solide obtenu précédemment est donc bien le diméthyl téréphtalate

Conclusion

Il se forme les composés ortho et para.

Etude de la chaîne propyle.

Nous préparons également le succinate de (chaine propyle) butyrique qui, traité par l'oxygène O_2 , conduit à un alcool. Par oxydation ultérieure de cet alcool, on peut aboutir soit à une tolyl-3 propanone, soit à une tolyl-3 propanone.

Nous avons essayé ces deux substances pour les réactions d'identification des aldéhydes.

- le produit en présence de réactif de Schiff ne donne aucune coloration.

- nous n'avons pas effectué la réaction de Legal car les méthylcétones la donnent également, ni essayé de réduire la liqueur de Fehling car les aldéhydes aromatiques réagissent très difficilement.

Les caractéristiques des semi-carbazones de l'aldéhyde et de la cétone correspondantes sont :

de	
O-tolyl-3propanal F=155°	O-tolyl 3 propanone F=170°
p-tolyl-3propanal F=170°	p-tolyl 3 propanone F=136°

On procède d'oxydation qui donne une semi-carbazone qui, recristallisée dans l'éthanol, fond à :

$$F = 156-159^{\circ}$$

après cinq recristallisations successives dans l'éthanol, nous obtenons un étalement du point de fusion :

$$F = 155-180^{\circ}$$

On procède à la séparation de la substance en deux fractions : d'une part, le solide A, recristallisé, et, d'autre part, le solide B, qui est la substance principale.

$$F = 155-180^{\circ}$$

$$F = 150^{\circ}$$

Après 3 recristallisations on obtient :

$$\begin{aligned} F_{\text{sub}} &= 197-198,5^{\circ} \\ F &= 210^{\circ} \text{ (Maquenne)} \\ F_{\text{corr}} &= 211^{\circ} \text{ (Maquenne)} \end{aligned}$$

Après 2 recristallisations dans le mélange méthanol-eau, on obtient :

$$\begin{aligned} F &= 157^{\circ} \text{ (Maquenne)} \\ F_{\text{corr}} &= 157^{\circ} \text{ (Maquenne)} \end{aligned}$$

Les recristallisations ultérieures n'influencent plus sur la valeur de ces points de fusion.

Le point de fusion du produit A ne correspond à aucun de ceux donnés dans la littérature. Celui du produit B est identique au point de fusion de la p-tolyl-3 propanone.

Il semble donc que nous ayons une p-tolyl-3 propanone, ce qui indiquerait que le chlore se fixe sur le carbone α d'une chaîne propylique normale.

Conclusion.

Le produit de condensation du toluène avec le chlorure d'allyle en présence de catalyseur du type chlorure d'aluminium est donc un mélange d'ortho et para (chloro-2 propyl) toluène.

Ceci est en accord avec les résultats trouvés par C. D. NENITZESCU et D. ISACESCU (7) d'une part, et A. W. HUSTON (10) d'autre part. Ces auteurs ont montré que, par alkylation du benzène par le chlorure d'allyle, il se forme le (chloro-2 propyl) benzène. Par ailleurs, la fixation d'un hydrogène sur la double liaison allylique de l'allyl benzène conduit à un (chloro-2 propyl) benzène, c'est ce qu'ont montré B. HUGEL et M. NITZOVY (11) et S. P. LAGEREV (18).

La structure de ce composé est bien celle que le théoricien, que nous avons donnée page 14, avait prévue.

2°) ETUDE DE LA FRACTION "DITOLYL PROPANE".

Nous n'avons pas identifié ces produits, mais il est vraisemblable de penser qu'ils sont constitués par un mélange d'ortho et para ditolyl-1,2 propane.

En effet, c'est leur homologue inférieur, le diphenyl-1,2 propane qui se forme lorsque l'on condense le benzène avec le chlorure d'allyle en présence de catalyseurs du type Friedel et Crafts.

Nenitzescu (7), Shukowski (19) et Wiseman et Kline (20) ont montré qu'il se formait du diphenyl-1,2 propane par alkylation du benzène par un halogénure d'allyle. HUSTON et SAGTER (21) obtiennent le même produit en condensant le benzène avec l'allyl benzène en présence de chlorure d'aluminium.

CONCLUSION.

Une étude de l'alkylation du toluène par le chlorure d'allyle en présence de catalyseurs de Friedel et Crafts a été effectuée dans le but d'obtenir le (chloro-2 propyl) toluène avec le meilleur rendement possible.

Un rendement de l'ordre de 30 pour cent a été atteint en utilisant le chlorure de fer III anhydre comme catalyseur.

Il se forme une quantité importante de produits de condensation plus avancée.

Les meilleures conditions opératoires semblent être approximativement les suivantes :

On verse sur le chlorure d'allyle refroidi à 0° une suspension de chlorure de fer III dans le toluène. Les réactifs sont dans le rapport molaire, chlorure d'allyle : 1 - toluène : 3,5 - chlorure de fer III : 0,03. On laisse réagir pendant 30 min en refroidissant pour que la température de réaction ne dépasse pas 20°. On a intérêt à opérer sur de petites quantités de chlorure d'allyle à la fois, de l'ordre de la demi-molécule.

Le chlorure de zinc a été utilisé pour essayer de diminuer la formation des sous-produits. Dans chacune des trois méthodes essayées : chauffage à reflux, méthode du soxhlet, méthode de la colonne de ruissellement, les rendements en (chloro-2 propyl) toluène ne dépassent pas 10 pour cent.

Des promoteurs tels que le chlorure de fer III, le chlorure d'aluminium, ont été incorporés en petites doses au chlorure de zinc.

L'activité du catalyseur augmente, mais sa sélectivité diminue : les rendements sont de l'ordre de 10 pour cent. Nous ne pouvons donc, dans la limite de nos expériences, conseiller l'emploi du chlorure de zinc.

En conclusion, le meilleur rendement obtenu par la réaction de Friedel et Crafts n'est que légèrement supérieur à celui d'autres méthodes. Cependant cette réaction est plus pratique et plus rapide et de ce fait reste intéressante.

On peut espérer en améliorer le rendement.

CHAPITRE III

L'ALKYLATION DES CARBONES AROMATIQUES PAR
LES HALOGENURES D'ALLYLE EN PRESENCE
D'ACIDE SULFURIQUE

III. 1941-1942

1941-1942

1941-1942
1941-1942
1941-1942

PARTIE THEORIQUE

A

GENERALITES

Des acides minéraux tels que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique, ... sont largement utilisés comme catalyseurs d'alkylation.

Ce sont tous des acides forts : ceci garantit leur action catalytique.

B

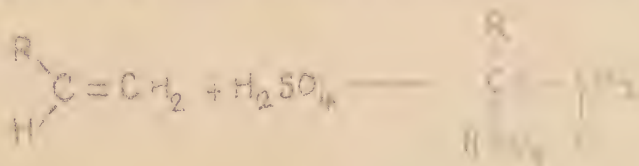
LE MECANISME DE LA REACTION.

Il existe deux théories, l'une dite "classique" et l'autre dite "ionique". Le fait intéressant est que, suivant l'une ou l'autre de ces théories, les produits que l'on obtient n'ont pas les mêmes formules. Les résultats expérimentaux permettront seulement de conclure.

La théorie classique.

+++++

L'acide sulfurique se fixe sur la double liaison d'un alcène typiquement, le groupe oxygéné se portant sur le carbone le plus substitué (1).



Cette formation de sulfate acide d'alcyle se fait dans des conditions de températures plus élevées apparaissent des sulfonates.

Ainsi, avec un halogénure d'alcyle, on obtient un sulfonate.

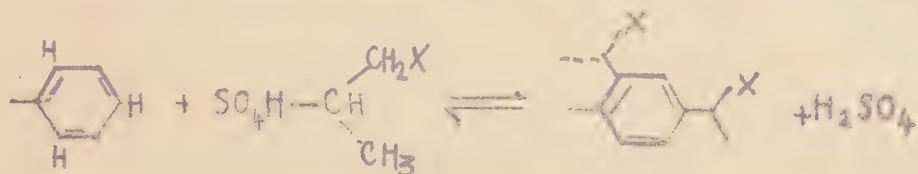
d'halogénopropyle, de formule :



La vitesse de réaction dépend du caractère des groupes situés à proximité de la double liaison : par exemple, une accumulation de groupes négatifs diminue cette vitesse (23).

Le carbone central peut donc avoir un rôle privilégié.

Le toluène, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, a tendance à libérer des protons en ortho et para du groupe méthyle, nous aurions alors la réaction :



Les produits qui prennent ainsi naissance seraient des (halogène iso-propyl)toluènes. L'acide sulfurique, régénéré, joue véritablement le rôle d'un catalyseur.

La théorie ionique.

+++++

Toutes les fois qu'un composé non saturé est dissous dans un solvant donneur de protons, il se produit une réaction du type :



forme qui devient stable à l'approche d'un proton. On peut envisager que la distribution normale des électrons de la double liaison peut être perturbée par le voisinage d'une charge positive ; (24)

En effet, la double liaison est formée par la mise en commun d'une paire d'électrons σ stables, et d'une paire d'électrons π , labiles, facilement influençables.

Lorsque l'un des carbones doublement liés est substitué, LOWRY indique que celui-ci est chargé positivement (25)



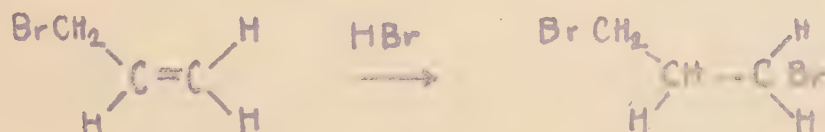
Cependant, le cas des halogénures d'allyle est spécial.

Ionisation du bromure d'allyle.

Montrons sur un exemple comment le bromure d'allyle peut s'ioniser.

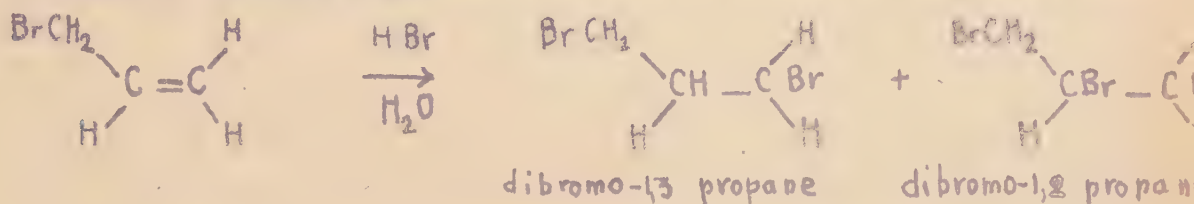
Le bromure d'allyle fixe l'acide bromhydrique de deux manières différentes selon les conditions opératoires (26)

1 - Si l'on utilise l'acide bromhydrique sec, nous avons la réaction :



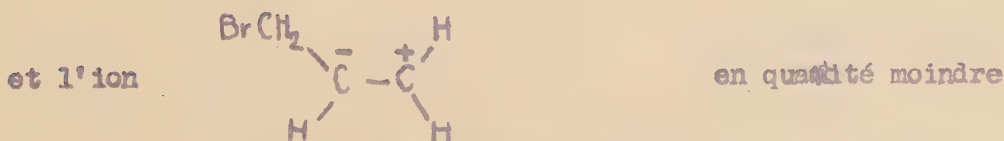
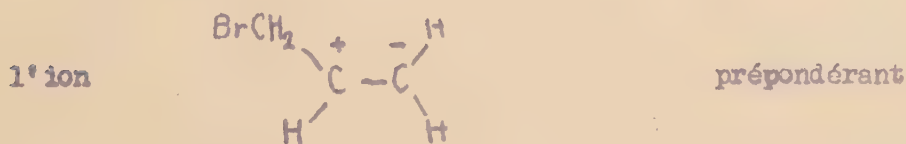
On peut supposer qu'au cours de cette réaction il n'y a pas de mécanisme ionique, étant donné que l'acide bromhydrique sec n'est pas dissocié.

2 - Si l'on utilise l'acide bromhydrique avec un solvant en présence d'eau, la réaction est tout autre :



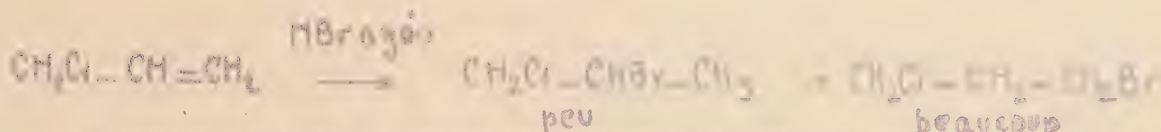
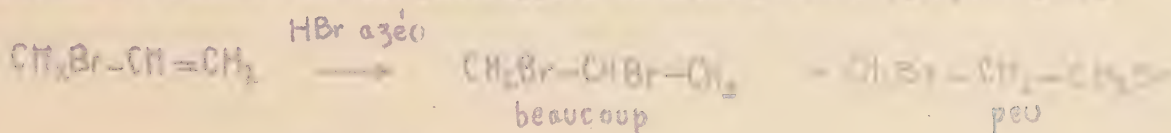
l'isomère 1,2 étant prédominant.

Il faudrait alors admettre deux ionisations différentes pour le bromure d'allyle.



Remarquons que le bromure d'allyle fixe l'acide bromhydrique par l'action du mélange azéotropique eau-acide bromhydrique en donnant le mélange de dibromo_{1,3} propane et de dibromo_{1,2} propane, ce dernier étant en plus grande proportion (3 et 27), tandis que le chlorure d'allyle fixe de la même manière l'acide bromhydrique en donnant au contraire le bromo chloro-

1,3-propène en grande quantité par rapport au bromo-1-chloro-3-propène (1%).

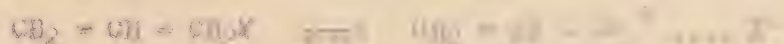


Il est cependant possible d'expliquer les réactions des bromures 1,2 et 1,3 en ne faisant intervenir qu'une seule forme d'ionisation de l'halogénure d'allyle. Pour cela, il faut faire appel à la théorie de la transposition allyl-synionique de Prévost et Kirmann d'une part, et, d'autre part, à la "théorie de l'addition anormal" d'après Woodward et Ruggley.

1 - Explication de la formation du dibromo-1,3-propène

La théorie de la transposition allyl-synionique de Woodward et Ruggley (30, 31) appliquée au cas des halogénures d'allyle, permet l'explication suivante :

Par suite du relâchement de la liaison C_2-X de la molécule d'halogénure d'allyle, provoqué par le voisinage de protons, il se formerait un ion



La double liaison entre les carbones par l'ion tripolaire est moins stable que l'ion tripolaire résultant



Cependant, F. R. D. et J. R. (32) ont calculé le diagramme des charges de l'ion tripolaire et ont calculé leur partant de l'écrire :

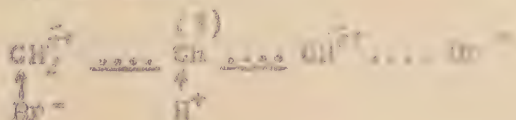


Ce fait conduit l'auteur à adopter une relation simplifiée



ce qui revient à considérer les deux carbones extrêmes chargés positivement par rapport au carbone central, les liaisons reliant les trois carbones étant partiellement doubles.

Par fixation de l'halogène X sur les carbones extrêmes on obtient le dibromo-1,3-propène.



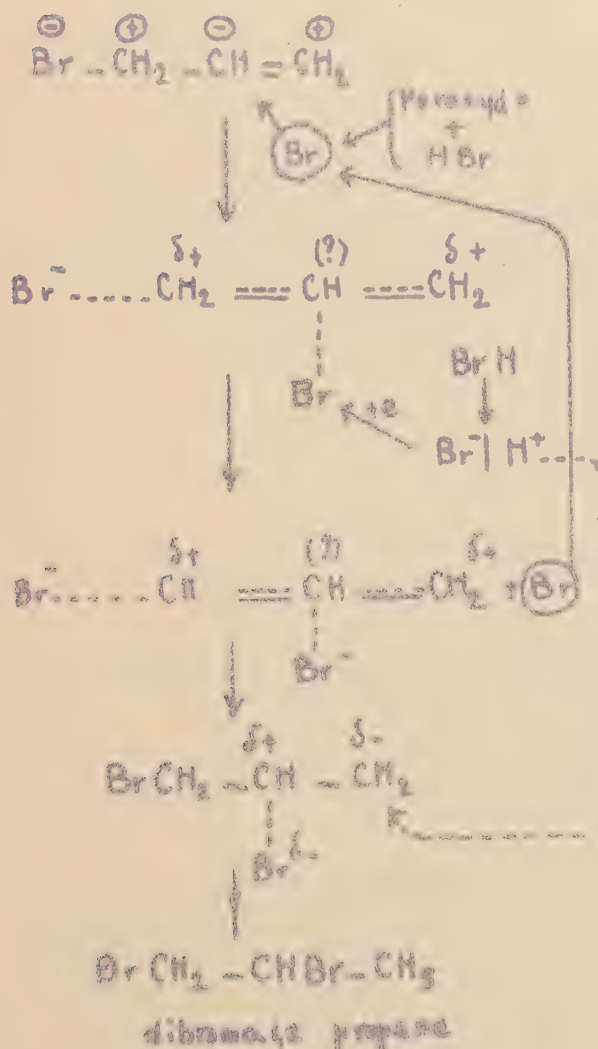
2 - Explication de la formation du dibromo-1,2 propène par l'effet peroxyle.

L'influence des peroxydes sur le processus de l'addition de l'acide bromhydrique aux composés non saturés dépend en grande partie de la nature de ces derniers. Or, le bromure d'allyle est très sensible aux peroxydes.

D'après MISBOLWHIAN (32), le processus de la réaction serait le suivant :

La réaction peut dériver grâce à la dissociation du peroxyde existant en radical libre, qui par réaction sur l'acide bromhydrique, donne naissance à des atomes de brome. Ce brome atomique attaque le carbone ayant la plus haute densité électronique : il se forme alors un ion organique qui réagit avec l'acide bromhydrique pour régénérer le brome atomique.

Ainsi, le mécanisme de la fixation de l'acide bromhydrique sur le bromure d'allyle serait le suivant :



Le bromure d'allyle tend à se polariser de la manière suivante:

Le brome atomique (noté $\text{Br}^{\cdot}$) attaque le carbone chargé négativement et donne l'ion

L'acide bromhydrique se dissocie en $\text{Br}^{\ominus}$ et H^+ , l'ion $\text{Br}^{\ominus}$ cède un électron au brome relié au carbone, et devient lui-même atomique.

Le brome relié au carbone central semble avoir un effet prépondérant sur l'ionisation de la double liaison et provoquer la forme suivante:

Le proton restant se fixe sur le carbone extrême et l'on obtient :

Le catalyseur de cette réaction est le peroxyde

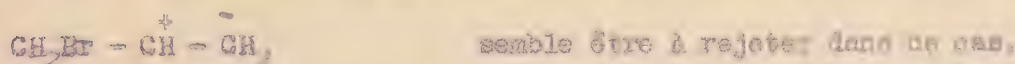


qui est effectivement présent.

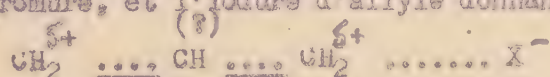
Ce processus explique donc la formation des isomères 1, 2. Cette explication n'infirmé donc pas la théorie de FIEVORET et seul l'ion



La possibilité d'ionisation de la forme indiquée par LOWRY



Cette théorie explique également le fait que le chlorure d'allyle donne l'isomère 1,3 en plus grande proportion. En effet, d'après KIRKWOOD (53) la tendance à la mobilisation de la liaison $\text{CH}_2\text{-X}$ croît dans le sens Cl, Br, I. Par conséquent, nous aurons une facilité d'ionisation croissante avec le chlorure, le bromure, et l'iode d'allyle donnant naissance à l'ion



Mécanisme de l'alkylation.

Connaissant la manière dont les composés en présence s'ionisent, il est facile d'imaginer le processus de la réaction :

en milieu ionisant, le toluène et l'halogénure d'allyle prennent une forme polarisée, ces deux formes réagissent l'une sur l'autre et conduisent à l'allyltoluène. Celui-ci fixe l'hydracide et donne l'halogéno-1-propyl-toluène.

Nous devons donc obtenir les mêmes composés qu'à l'aide des catalyseurs de Friedel et Crafts.

Selon cette théorie, n'importe quel acide fortement dissocié doit être catalyseur puisque ce sont les protons qui sont les véritables catalyseurs.

PARTIE EXPERIMENTALE

A

LE BUT DE CETTE ETUDE.

Cette étude fait suite aux travaux de R. TRUFFAULT (M-35) et de Y. MONTEILS (36) sur la condensation du benzène, du toluène, et de l'éthylbenzène avec les chlorure et bromure d'allyle en présence d'acide sulfurique comme catalyseur.

En 1939, R. TRUFFAULT réalise l'alkylation du benzène et du toluène par les halogénures d'allyle en présence d'acide sulfurique additionné de 10 pour cent d'oléum. Le (bromoisopropyl) benzène a été ainsi obtenu avec un rendement de l'ordre de 40 pour cent.

En 1941, Y. MONTEILS avait amélioré ce résultat et obtenait ce même produit de condensation avec 50 pour cent de rendement. Dans le cas du toluène, et dans celui de l'éthylbenzène, les rendements étaient seulement de 17 pour cent.

Monteils avait également étudié l'influence de quelques facteurs sur l'activité catalytique de l'acide sulfurique. Il avait montré en particulier dans le cas de la condensation du benzène avec le bromure d'allyle, l'importance de la teneur en eau de cet acide. Il avait trouvé un maximum très accentué pour des teneurs en eau variant de H_2SO_3 à $H_2SO_4 - 0.27H_2O$ (exprimé en molécule).

Nous reprenons cette étude en appliquant au cas du toluène et des halogénures d'allyle : chlorure, bromure et iodure.

Comme Monteils, nous étudierons plus spécialement l'influence de la teneur en eau de l'acide sulfurique dans le but de préciser le maximum d'activité et d'améliorer ainsi le rendement de la réaction. Nous essayons, d'autre part, de déterminer le rôle de l'acide sulfurique dans ces alkylations.

Enfin, nous décrivons quelques essais analogues effectués avec d'autres acides.

L'ACIDE SULFURIQUE

Etudions d'abord l'action de l'acide sulfurique sur le toluène et le chlorure d'allyle pris séparément, puis ensuite sur le mélange des deux.

1°) ETUDE PRELIMINAIRE.

L'acide sulfurique, aux concentrations employées (9-9 pour cent en H_2SO_4) sulfone le toluène et conduit vraisemblablement au mélange d'acides ortho et para toluènesulfonique (37).

A cause de cette réaction parasite, il y a perte en catalyseur et en carbure aromatique.

D'autre part, l'acide sulfurique réagit sur le chlorure d'allyle : il se produit une réaction très violente dès la température ordinaire. Nous effectuons un essai avec le chlorure d'allyle à basse température.

Mode opératoire

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique et d'un thermomètre, on fait couler l'acide sur le chlorure refroidi.

Au bout du temps "t", on jette les réactifs dans de la glace. On entraîne à la vapeur. La partie entraînée est extraite à l'éther, et distillée. La partie non entraînée est également extraite à l'éther. La phase éthérée est lavée au bicarbonate de sodium puis à l'eau pure, séchée et distillée.

Nous avons effectué les essais suivants :

	Essai F1	Essai F2
Cl $\searrow$	40g	50g
H ₂ SO ₄ 96%	100 cm ³	100 cm ³
T	0°	0°
t	5h	30 min
partie entraînée	E _b = 125-128° $n_D^{19} = 1,4368$	E _b = 121-125° $n_D^{20} = 1,4383$
partie résineuse	résines	—

Etude de la fraction Eb = 125-128°

Rectification : Eb₇₃₉ = 126,5-128°

Caractéristiques : $n_D^{19,5} = 1,4386$

$n_D^{19,5}$

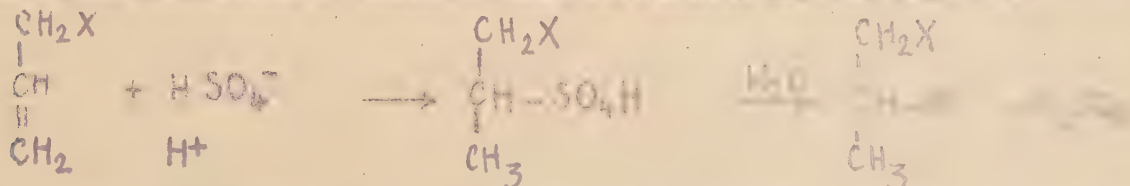
Ce composé est une mono chlorhydrine du propylène glycol. Les constantes de ces produits sont :

CH₂Cl-CHOH-CH₃ : Eb₇₆₀ = 126,5-127° $n_D^{20} = 1,439$ $d_4^{20} = 1,111$ Cl % = 17,

CH₂Cl-CH₂-CH₂OH : Eb₇₃₄ = 160-160,4° $n_D^{20} = 1,447$ $d_4^{20} = 1,109$ Cl % = 37,

il s'agit donc du chloro-1 propanol-2.

L'hypothèse la plus simple que nous pouvons nous faire pour expliquer la formation de ce produit est l'hydrolyse du sulfate acide d'halogépropylène dont nous supposons l'existence dans la théorie exposée page 20.



Il y a donc là encore une réaction caractéristique de l'halogénure d'allyle.

2°) ETUDE DE L'ALKYLATION.

Préparation des matières premières.

Un soin tout particulier a été apporté à la
premières, surtout en ce qui concerne leur teneur en

Le toluène est pur, déthiophémé, rectifié au besoin
sur chlorure de calcium anhydre.

Le bromure d'allyle est obtenu en estérifiant d
par l'azéotrope eau-acide bromhydrique à 50%
entraîné à la vapeur, séché, rectifié et conservé sur
anhydre.

Un dosage d'eau dans les produits organiques par la méthode de
KARL FISCHER indique que les produits purifiés contiennent
ment aucune trace d'eau.

L'acide sulfurique est purifié par traitement au chlorure de calcium
l'acide concentré ordinaire pur (SO_3 , 1,37 H_2O) d'obtenir à 60 pour cent.

Le titre de l'acide sulfurique purifié est de 18,35 pour cent.

La précision de cette méthode est de l'ordre du millième, donc large-
ment suffisante pour notre étude.

Etude de la relation rendement-concentration

Mode opératoire

On mélange rapidement les réactifs, on agite énergiquement
puis on agite énergiquement. On observe une réaction exothermique
puis une lente diminution. Le mélange est maintenu à 50°C pendant
bout de 3 h environ. On agit encore le mélange.

Le mélange est lavé par l'eau distillée, puis lavé à l'eau
est lavée au bicarbonate, puis à l'eau.

On effectue un essai rapide de l'allyle qui n'ont pas réagi, puis on rectifie le produit. Il
reste un goudron indistillable.

On appelle "R", le rendement brut en produit condensé, c'est-à-dire
le rendement en halogène par rapport au toluène mis en œuvre au début de la réaction.

On appelle "R", le rendement calculé en tenant compte de la masse d'halogénure d'allyle récupérée au fin de réaction. Cette masse est évaluée en mesurant l'indice de réfraction du mélange toluène-halogénure d'allyle provenant de l'entraînement rapide (cf mode opératoire page 54). Une courbe d'étalonnage est établie par mesure de l'indice de réfraction de différents mélanges toluène-halogénure d'allyle.

Essais au bromure d'allyle.

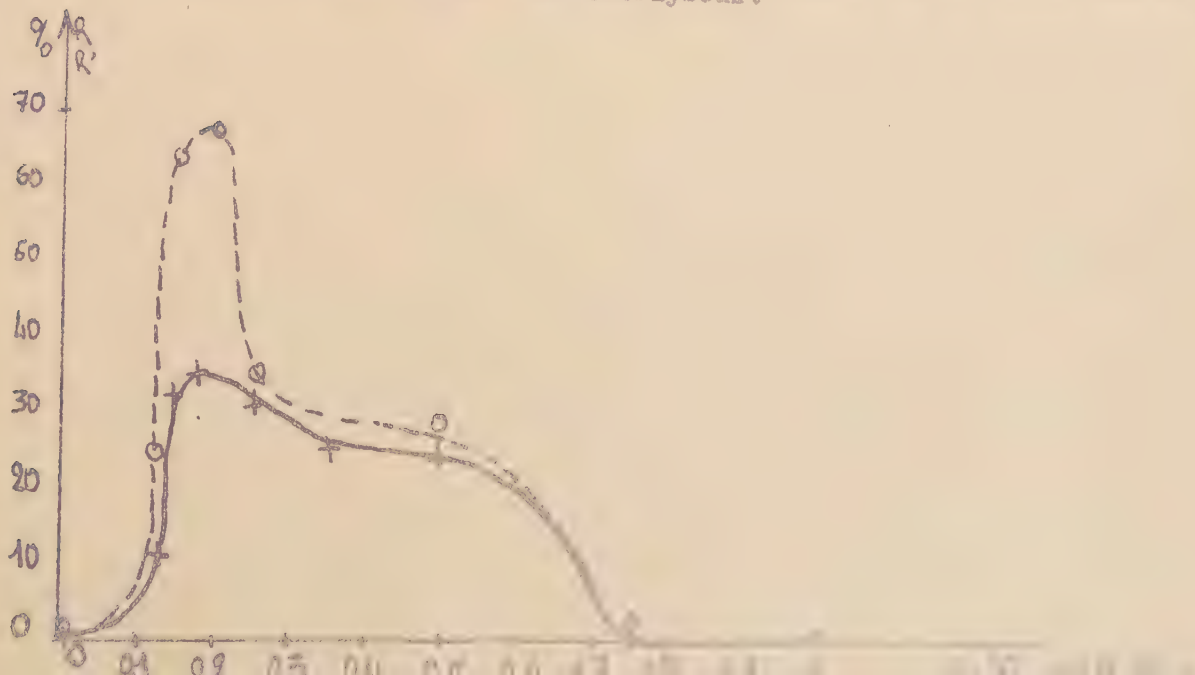
Nous utilisons le mode opératoire décrit précédemment, avec les quantités suivantes :

	182 g	212 cm ³	n=2	n ₀ =4,75
Br- 	50 g		n=0,2	n ₀ =1
H ₂ SO ₄ , nH ₂ O	100 g	55 cm ³	n=0,98	n ₀ =2,34

Nous obtenons les résultats suivants.:

	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
H ₂ SO ₄ , nH ₂ O	0	0,128	0,150	0,176	0,25	0,35	0,50	0,75	1
R	0	11%	32%	35%	31%	25%	24%	0	0
R'	0	24%	64%	68%	38%	27%	32%	0	0

Courbe expérimentale : rendement en fonction de la teneur en catalyseur.



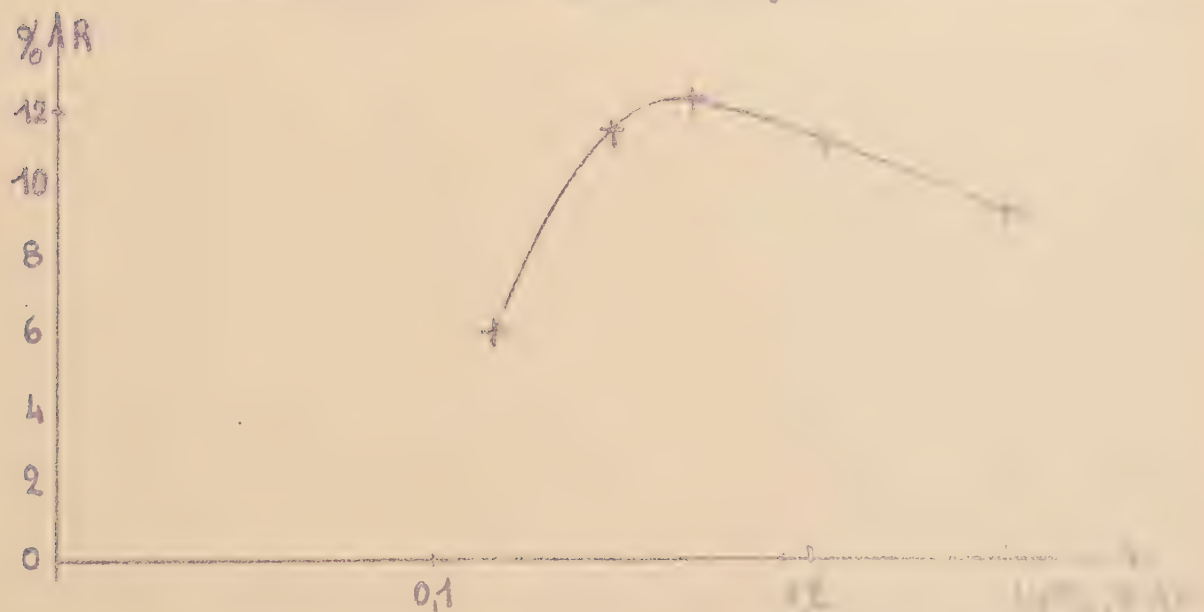
Nous constatons un maximum de rendement pour un ratio de la forme $H_2SO_4.nH_2O$ avec $0,15 < n < 0,25$.

Essais au chlorure d'allyle.

Nous opérons comme ^{pour} le bromure d'allyle, nous obtenons :

	F 12	F 13	F 14	F 15	F 16
$H_2SO_4.nH_2O$	0,12	0,16	0,18	0,20	0,25
R	6%	11%	12%	11%	9%

Courbe expérimentale : rendement en fonction de la teneur en eau dans le catalyseur.



Le maximum de rendement obtenu se situe ici aussi avec un ratio de concentration $H_2SO_4.nH_2O$ avec $0,15 \leq n \leq 0,20$.

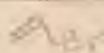
Ces deux séries d'essais concordent à la fois sur la valeur de la teneur en eau, et sur l'allure des courbes. Il faut en effet observer le

brusque montée du rendement jusqu'à sa valeur maximum, cette dernière étant atteinte relativement lente.

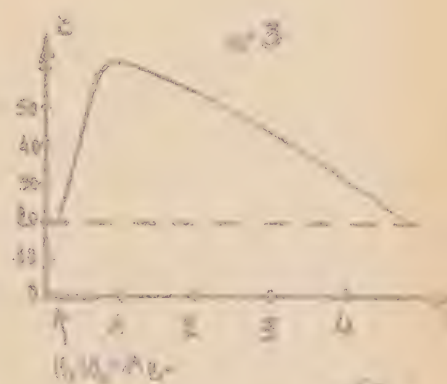
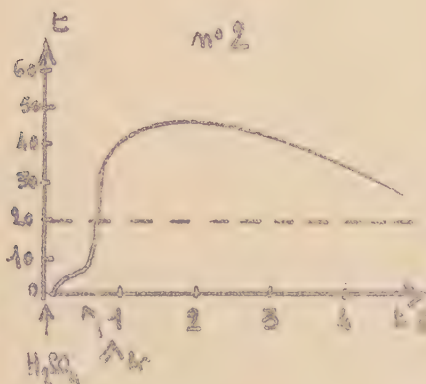
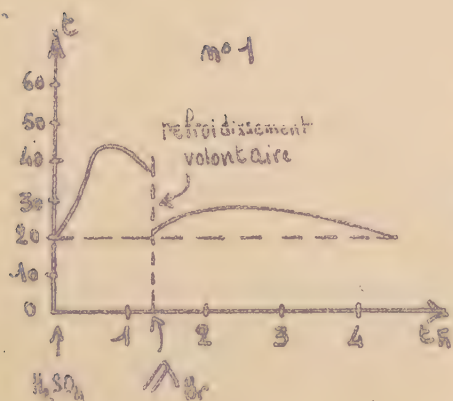
Etude du mode opératoire.

Nous avons effectué ces essais dans des conditions opératoires les plus différentes pour chacun d'entre eux.

Les essais sont décrits dans le tableau ci-après.

	Essai F17	Essai F18	Essai F19	Essai F20
	182 g	212 cm ³	n=2	n ₀ = 4,75
	50 g		n=0,12	n ₀ = 1
H ₂ SO ₄ , 0,76H ₂ O	100 g	55 cm ³	n=0,98	n ₀ = 2,31
t	8h		5h	
T	0°		0° à 10°	
mode	( + H ₂ SO ₄) + 			
	133 g	133 g	147 g	155 g
	7 g	7 g	13 g	17 g
résidu	faible	faible	faible	faible
bromoprop. tol.	9 g	8 g	9 g	8 g
R	10,2%	9%	10,2%	9%
R'	12%	10,3%	11,8%	14%

	Essai F21	Essai F22	Essai F23	Essai F24
	182 g	212 cm ³	n=2	n ₀ = 4,75
	50 g		n=0,42	n ₀ = 1
H ₂ SO ₄ 98%	100 g	55 cm ³	n=0,98	n ₀ = 2,3
t	3h		5h	
T	diagramme n°1	diagramme n°2	diagramme n°3	10°
mode	 + H ₂ SO ₄ + 		 +  + H ₂ SO ₄	
	137,6 g	110g	75g	103g
	29,4 g	15g	10g	14g
résidu	faible	abondant	abondant	abondant
bromoprop. tot.	15g	30g	42g	40g
R	16%	35%	47,5%	45,5%
R'	40%	68%	60%	64%



Les conclusions sont les suivantes :

- il faudrait éviter la sulfonation du toluène.
- il faut opérer à des températures supérieures à 10° et éviter les longues durées de réaction : 8 h semble être un temps suffisant. Le mode opératoire le meilleur consiste à ajouter l'acide sulfurique dans le mélange toluène-halogénure d'allyle en refroidissant et en maintenant la température vers 20° .

Etude du rendement en fonction de la masse des réactifs.

Nous faisons varier la masse des réactifs dans les proportions 1, 2, 4, et étudions les variations de la valeur du rendement.

	Essai F25	Essai F26	Essai F27
	184g $n=2$ $n_0=4,75$	368g $n=4$ $n_0=4,75$	736g $n=8$ $n_0=4,75$
	50g $n=0,42$	100g $n=0,84$	200g $n=1,68$
H ₂ SO ₄	100g $n=0,98$ $n_0=2,34$	200g $n=1,96$ $n_0=2,34$	400g $n=3,92$ $n_0=2,34$
T	10°	10°	10°
t	5h	5h	5h
	122g	243g	487g
	13g	37g	58g
bromoiso propyl toluène	35g	70g	125g
résidu	faible	abondant	abondant
R	40%	40%	35,5%
R'	55%	63%	50%

Le rendement n'est pas sensiblement affecté lorsque la masse des réactifs augmente.

Etude de l'ionisation de l'acide sulfurique.

Les mesures de conductivité ont été effectuées en utilisant un pont de KCHPAUSCH.

La méthode est la suivante : on pèse exactement environ 100 g. d'acide sulfurique, concentré par de 18 poids de soufre à obtenir environ 80% SO_3 , H_2O . On dilue progressivement cet acide en effectuant les mesures de conductivité et on ajoute finalement à 1 litre une fine de dosage.

Nous faisons trois séries de mesures :

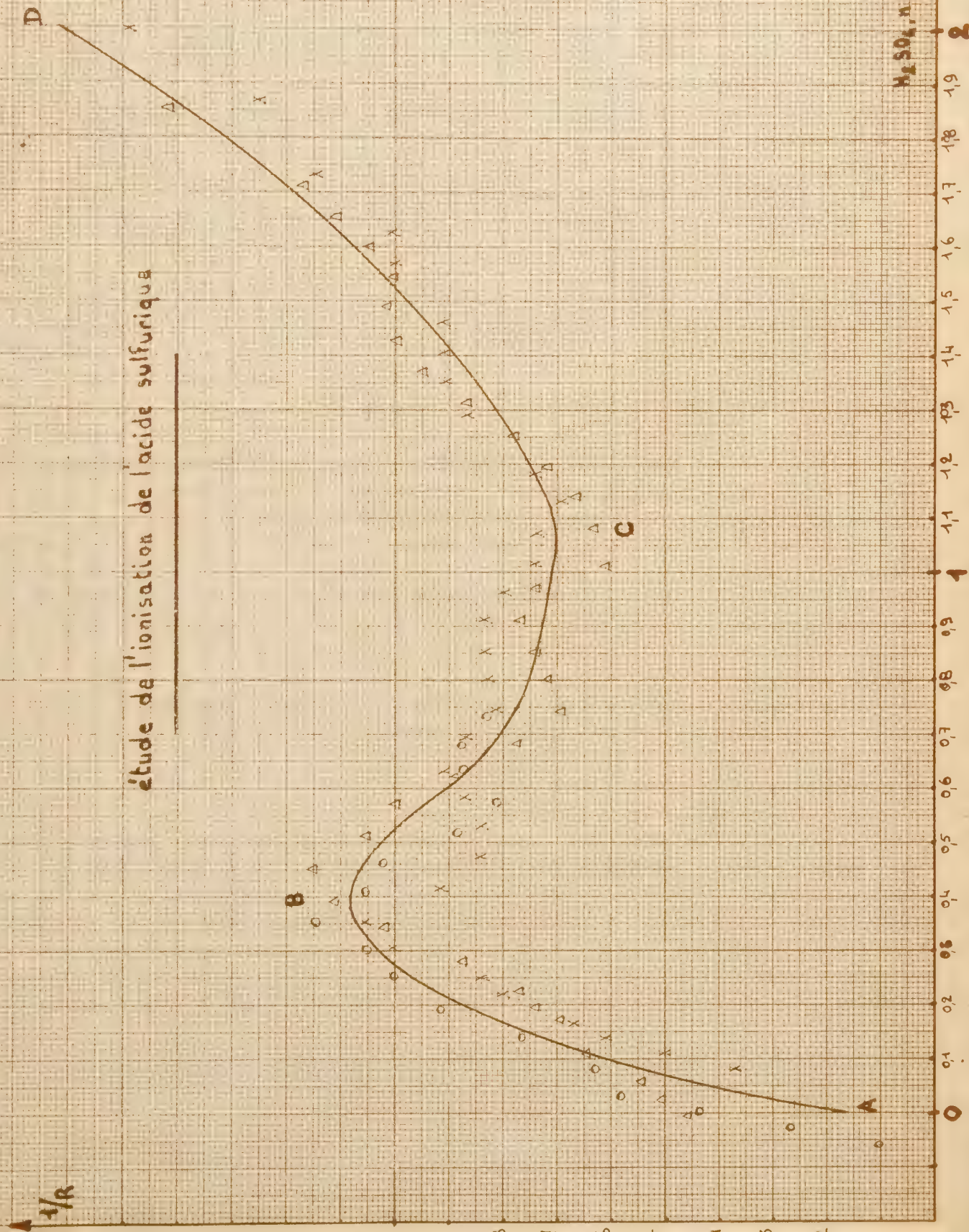
acide	1/R
SO_3 , 1,083	0,570
110	500
138	605
163	666
193	740
221	800
248	834
301	1,000
358	0,950
413	0,910
468	894
523	834
578	870
633	910
688	870
743	890
798	814
853	874
908	870
963	800
1,018	740
1,073	740
1,128	690
1,183	740
1,238	768
1,293	870
1,348	910
1,403	910
1,458	910
1,513	1,000
1,568	000
1,623	000
1,678	115
1,733	
1,788	
1,843	

acide	1/R
SO_3 , 0,977	0,454
1,045	500
1,113	540
1,181	645
1,249	500
1,317	770
1,385	870
1,453	1,000
1,521	110
1,589	150
1,657	090
1,725	000
1,793	9,870
1,861	777
1,929	690
2,000	715
2,071	740
2,142	770
2,213	710
2,284	645
2,355	610
2,426	605
2,497	715
2,568	777
2,639	870
2,710	950
2,781	000
2,852	000
2,923	000
3,000	1,000
3,071	090
3,142	111
3,213	170
3,284	21

acide	1/R
SO_3 , 0,946	0,098
1,018	066
1,090	475
1,162	500
1,234	625
1,306	767
1,378	810
1,450	9,000
1,522	090
1,594	190
1,666	090
1,738	020
1,810	0,870
1,882	800
1,954	870
2,026	870
2,098	035

Les chiffres sont les nombres de mesures effectuées à 10°C et 20°C.

étude de l'ionisation de l'acide sulfurique

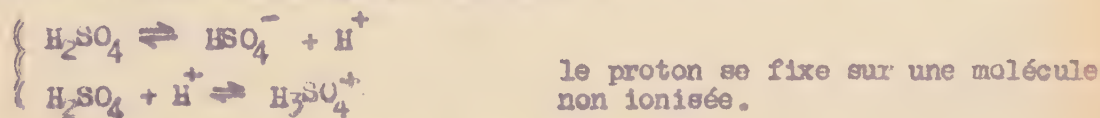


L'étude de cette courbe de conductivité permet de distinguer trois parties :

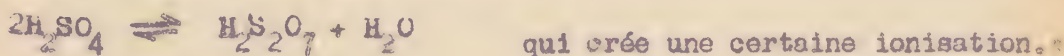
- Partie AB : augmentation rapide de la conductivité.
- Partie BC : diminution irrégulière.
- Partie CD : à nouveau croissance de la conductivité.

L'allure de cette courbe n'est pas expliquée dans la littérature, mais on peut envisager des hypothèses qui permettraient de l'expliquer par les réactions suivantes : (38) (39)

1) le point A de la courbe correspond à un acide sulfurique 100 pour cent. Un tel acide possède une ionisation très faible mais non nulle, due à l'auto-dissociation de l'acide sulfurique, d'une part :



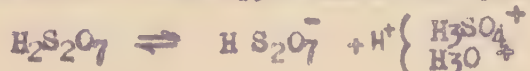
d'autre part, il y a formation d'acide pyro sulfurique :



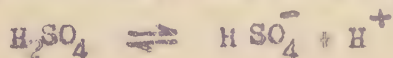
le proton pouvant se fixer sur la molécule d'eau libérée par la réaction précédente,



En outre, l'acide pyrosulfurique peut lui-même se dissocier :



2) dans la partie AB, les molécules d'eau ajoutées augmentent l'ionisation de l'acide sulfurique ; nous avons les réactions :



et, corrélativement :

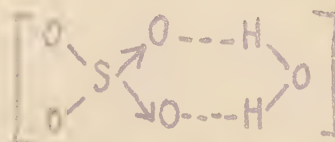


Les protons libérés se fixent comme précédemment sur les molécules d'eau présentes et sur les molécules d'acide sulfurique.

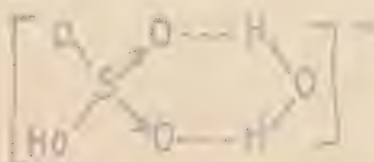
Il est logique de penser que s'il y a peu d'eau dans le milieu, il se forme surtout des ions $H_2SO_4^+$ et que, si la teneur en eau augmente, il y a de plus en plus d'ions H_3O^+ .

Les ions H_3O^+ et $SO_4 H_2$ ont des volumes différents et, par conséquent, des mobilités différentes : leur proportion relative dans leur milieu influe donc sur la conductivité de ce milieu. Le volume de l'ion H_3O^+ étant beaucoup plus petit que celui de l'ion $H_2SO_4^+$, plus il y aura d'ions H_3O^+ , plus le milieu sera conducteur.

3) Dans la partie B. de la courbe, il y a suffisamment de molécules d'eau dans le milieu pour qu'apparaisse le phénomène de la solvatisation des ions. On peut obtenir l'ion solvaté :



et, peut-être, l'ion :



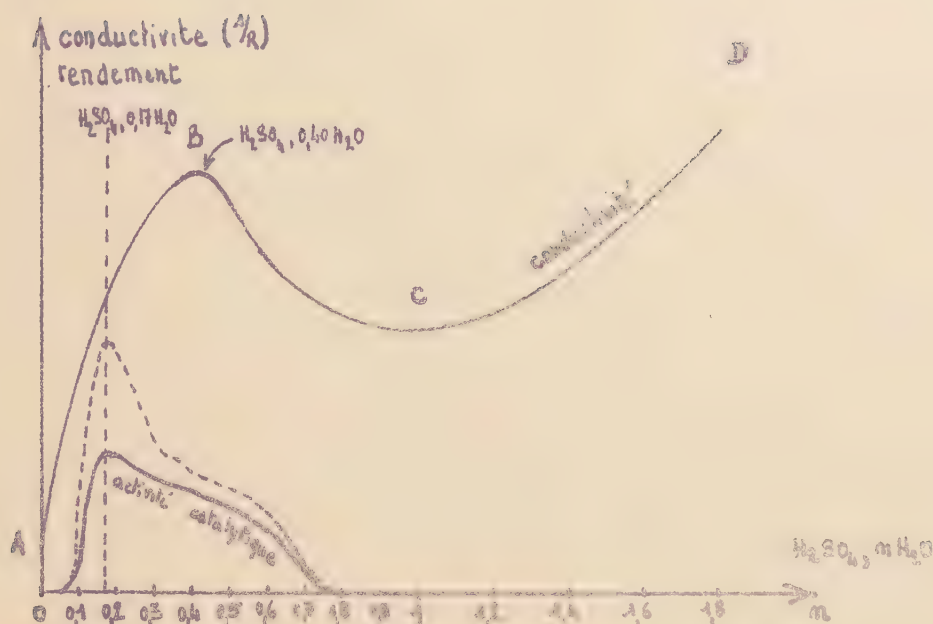
Les ions ont un gros volume, avec une très faible mobilité et rendent le milieu peu conducteur. Nous avons donc diminution sensible de la conductivité.

Le maximum de la courbe, en y, peut donc être modifié par ce phénomène.

4) Dans la partie D, le nombre d'ions augmente avec l'eau dans le milieu, de plus en plus conducteur.

Relation entre l'ionisation et le pouvoir catalytique.

Traçons sur le schéma graphique les courbes de conductivité et de pouvoir catalytique en fonction de la teneur en eau du catalyseur.



Nous pouvons dire que qualitativement l'allure des courbes est la même, mais la position des maxima est décalée : rendement maximum pour $\text{H}_2\text{SO}_4, 0,20 \text{ H}_2\text{O}$ et conductivité maximum pour $\text{H}_2\text{SO}_4, 0,40 \text{ H}_2\text{O}$. Ce décalage correspondrait à une teneur en eau dans les produits organiques de 2 pour cent, ce qui est impossible car le dosage l'indiquerait.

Une explication paraît cependant possible : ce n'est qu'une simple hypothèse car nous ne possédons pas de données expérimentales suffisantes.

Dans la partie AB de la courbe de conductivité, la solvation n'est pas encore intervenue, et la formation des ions SO_4^{2-} est faible, nous avons donc surtout des ions H SO_4^- .

Au point B, et même un peu avant, la courbe de conductivité s'infléchit, puisque la solvation de l'ion H SO_4^- fait diminuer à la fois la conductivité du milieu et la concentration en ions H SO_4^- libres. Le maximum de rendement correspondrait alors au maximum de concentration en ions H SO_4^- .

Pourquoi l'activité catalytique de l'acide sulfurique ne serait-elle alors pas liée à la concentration en ions H SO_4^- ?

Un fait est à peu près certain : les ions H^+ ne doivent pas être des catalyseurs. En effet, l'acide sulfurique aurait un maximum d'activité catalytique pour des solutions beaucoup plus diluées dans lesquelles la concentration en ion H_3O^+ serait maxima : ce qui n'est pas vérifié.

Remarque :

Nous avons tenté d'alkyler par ce procédé d'une part le phénol, très facilement sulfonable, puis l'acide benzoïque et le nitrobenzène, très difficilement sulfonables, d'autre part.

Phénol



-OH

410 g

HBr 100 g

H_2SO_4 170 cm³

Nous n'avons aucune trace de condensation mais au contraire une sulfonation très marquée. Il n'est pas étonnant étant donné que le phénol se sulfone par l'acide concentré ordinaire à 40°.

Acide benzoïque et nitrobenzène.

se sulfonent respectivement avec un acide à 20 pour cent d'oléum à 210°, et avec un acide à 45 pour cent d'oléum à 100°. Donc, dans nos conditions expérimentales, ces produits ne doivent pas se sulfoner. Des essais d'alkylation menés avec des acides catalyseurs de formule



ont tous été négatifs.

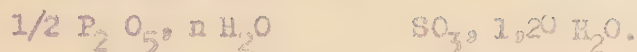
La réaction peut donc ne pas avoir lieu, aussi bien avec des composés qui se sulfonent facilement, qu'avec ceux qui sont difficilement sulfonables.

L'ACIDE HYDROCHLORIQUE.

Si l'ionisation de l'acide sulfurique intervient dans la réaction par les protons qui sont ainsi libérés, alors n'importe quel acide possédant une ionisation comparable, sera un catalyseur équivalent.

Dans cette étude, nous cherchons à fabriquer un acide phosphorique

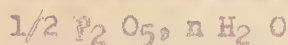
présentant la même conductivité que celle de l'acide sulfurique, et sont donc équivalents.



1°) ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ DE L'ACIDE SULFURIQUE

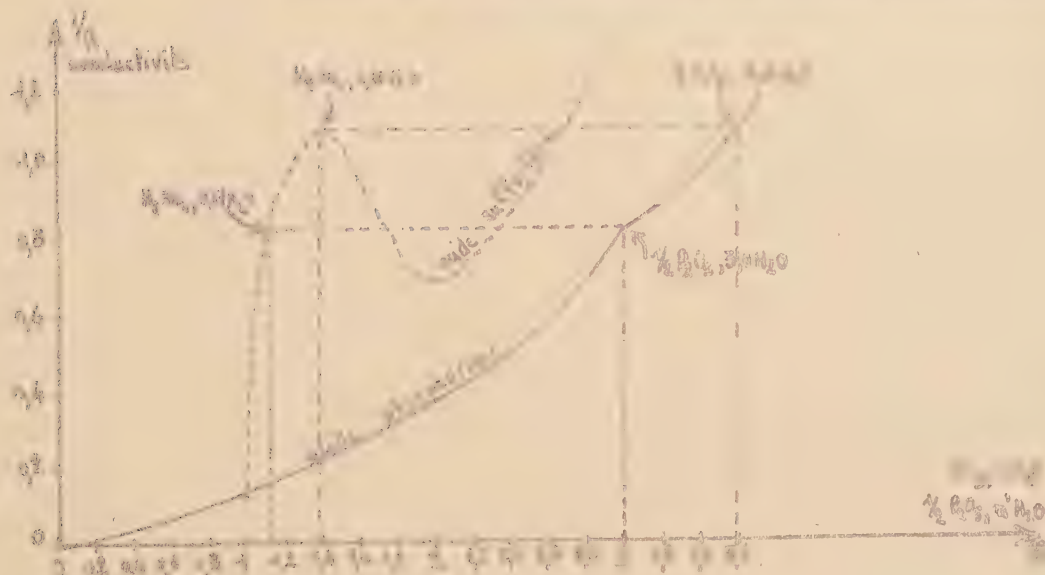
par une méthode identique à celle utilisée pour mesurer la conductivité de l'acide sulfurique, en fonction de sa teneur en eau.

Cette teneur est exprimée en %



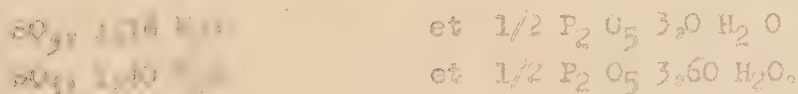
Nous comparons cette courbe avec celle de l'acide sulfurique.

Graphique de la conductivité en fonction de la teneur en eau



La courbe obtenue est nettement différente de celle de l'acide sulfurique : il y a ici une augmentation constante de la conductivité en fonction de la teneur en eau.

Nous trouvons que les sels suivants ont même conductivité :



2°) ESSAIS D'ALUMINATION EN LIGNE ÉLECTROLYTÉE.

Les essais sont effectués dans les mêmes conditions que ceux concernant l'acide sulfurique.



avec des acides de concentration :

P ₂ O ₅ anh.	
1/2 P ₂ O ₅	1,685 H ₂ O
"	1,85
"	2,00
"	2,15
"	2,30
"	2,40
"	2,60

vérifiés par titrage acidimétrique.

Ces essais ont été tous négatifs : il n'y a aucune trace de produits de condensation.

Il est donc probable que les protons n'interviennent pas dans la réaction.

3°) ÉTUDE DE LA VALEUR DU RENDEMENT EN FONCTION DU RAPPORT

Nous étudions la valeur du rendement en fonction du rapport
SO₃, n H₂ O / 1/2 P₂ O₅, n' H₂ O

les acides employés ont pour formule

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3, 1,217 \text{ H}_2\text{O} \\ 1/2 \text{ P}_2 \text{ O}_5, 3,00 \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right.$$

donc de conductivité très voisine



$\frac{1}{2} \text{P}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ $90_3, n\text{H}_2\text{O}$	0	$\frac{2}{98}$	$\frac{4}{95}$	$\frac{17}{82}$	$\frac{57}{35}$	∞
Rendement	40%	83%	11%	13%	20	0

Notre conclusion est fautive : l'acide phosphorique est un catalyseur, au contraire, c'est un inhibiteur de la réaction. Le rôle d'inhibiteur est peut-être dû à ce que l'acide phosphorique, comme il est employé dans la littérature, empêche la formation de sulfate acide d'alkyle.

ESSAIS DE L'OXYDE CUIVREUX COMME CATALYSEUR DE FORMATION DU SULFATE ACIDE D'ETHYLE

D'après Lebeau et Damiens, l'oxyde cuivreux ajouté à l'acide sulfurique froid, -40° , en petite quantité, 5 pour cent, donne du sulfate cuivreux qui catalyse la formation du sulfate acide d'éthyle. Nous voulons dans ces essais voir si l'oxyde cuivreux catalyse la formation du sulfate acide de bromopropyle.

Nous obtenons les résultats ci-après :

	Essai G1	Essai G2	Essai G3
	182 g	$n=2$	$n_0=4,75$
	50 g	$n=0,42$	
H_2SO_4 0,18 H ₂ O	100 g	$n=0,88$	$n_0=2,84$
Cu_2O	néant	5 g (5% H_2SO_4)	
T	20° $T_{max}=70°$	20° $T_{max}=30°$	50°
t	5 h	4 h	
	75 g	182 g	120 g
	10 g	28 g	10 g
br. prop. tol	42 g $R=48\%$ $R'=60\%$	22 g $R=25\%$ $R'=60\%$	15 g $R=23\%$ $R'=36\%$
?	-	-	$E_{100}=180°$ 15 g
résidu	abondant	faible	très faible

Le résultat est net, nous obtenons moitié moins de (bromotoluène) toluène en utilisant l'oxyde de cuivre.

Ces rendements correspondent à ceux des réactions où l'on utilise un acide plus dilué:



sans oxyde de cuivre.

Comparons deux essais effectués avec H_2SO_4 à 0,4 N. (essai G4 et G5)

	Essai G4	Essai G5
		182g
		112g
H_2SO_4 (0,4N)		100g
CuO	néant	5g (5% H_2SO_4)
T		20°
t		100
	13g	13g
	13g	13g
tr. prop. tol.	20g $R=23\%$ $R'=27\%$	30g $R=34\%$ $R'=38\%$
η		$R=38\%$ $R'=40\%$
résidu	faible	faible

Si nous ajoutons de l'oxyde cuivreux à l'acide sulfurique, nous constatons que nous obtenons le (bromopyryl) toluène avec un rendement en produit supérieur et que la quantité de toluène recyclé est nettement supérieure.

L'addition de l'oxyde cuivreux semble donc déplacer la position de maximum de rendement. Une étude du rendement en fonction de la teneur en oxyde serait intéressante, mais les rendements sont plus faibles que ceux obtenus auparavant et limitent l'intérêt de cette étude.

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA NATURE
DE L'HALOGENE DE L'HALOGENURE ALLYLE
SUR LE RENDEMENT DE L'ALKYLATION.

L'étude a été menée en alkylant le toluène successivement par le chlorure, le bromure et l'iodure d'allyle.

L'iodure d'allyle est obtenu par distillation d'un mélange d'alcool allylique et de mélange azéotropique eau-acide hydrique.

Nous avons effectué les essais suivants :

	Essai H1 - CL	Essai H2 - Br	Essai H3 - I
	368 g $n=4$ $n_D=3,86$	368 g $n=4$ $n_D=4,75$	220 g $n=2,40$ $n_D=4,80$
	80 g $n=1,04$	100 g $n=0,84$	80 g $n=0,50$
H ₂ SO ₄ 0,18H ₂ O	200g $n=2,04$ $n_D=2$	200g $n=2,04$ $n_D=2,34$	118g $n=1,2$ $n_D=2,40$
T	20°		
t	4h		
	80 g	213 g	non mesuré
	20 g	37 g	"
halprop. tol	14g $n=0,083$	70 g $n=0,33$	85g $n=0,33$
Rendement	R=8% $R'=10,2\%$	R=40% $R'=63\%$	R=68%



Les rendements sont donc meilleurs pour le bromure et meilleurs encore pour l'iodure.

La nature de l'halogène semble donc jouer un rôle important dans l'alkylation. Étant donné que le rendement croît dans le sens chlore, brome, iode et, conformément à la théorie donnée page 57, il semble que l'ion



occupe une place importante dans le processus de l'alkylation, puisque la liaison $\text{CH}_2\text{-X}$ est labilisée de plus en plus dans le sens chlore, brome, iode, (55).

ESSAIS D'AUTRES CATALYSEURS ACIDES.

Nous avons utilisé : - l'acide chlorydrique gazeux
- l'acide monochloracétique
- l'acide trichloracétique.

sans aucun résultat.

IDENTIFICATION DES PRODUITS OBTENUS

Nous étudions la constitution du (bromopropyl) tétraène, obtenu par la synthèse sulfurique, dont les constantes physiques sont :

$$\begin{aligned} n_D^{19} &= 1,5456 \\ d_4^{19} &= 1,2633 \\ R_{\text{exp}} &= 53,35 & R_{\text{th}} &= 52,56 \\ \left(\begin{array}{l} \text{Br \%} = 38,5 \end{array} \right. & & \left(\begin{array}{l} \text{Br \% th} = 37 \end{array} \right. \end{aligned}$$

des chaînes et, d'autre part, celle de la chaîne propyle

Etude de la position des chaînes

Nous fabriquons le magnésien du (bromopropyl) tétraène et, par hydrolyse, nous obtenons un propyl tétraène. Nous oxydons ce tétraène par le permanganate de potassium en solution alcoolique.

Farmi les produits d'oxydation, nous obtenons :

1) = l'acide ortho phthalique par son action de fluorure d'acide.

Nous traitons quelques grammes de notre produit par la soude et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. La distillation dans l'eau alcaline, nous obtiens la coloration verte caractéristique l'acide orthophthalique par sa réaction avec le réactif.

2) = l'acide téréphthalique par son action distillation.

Nous traitons quelques grammes de notre produit par le perchlorure de phosphore, nous nous agiterons le mélange. Après addition d'eau, on remuait le mélange qui se décompose dans le méthanol à 60 pour cent.

Après quelques recristallisations avec l'éthanol à 40 pour

cent, nous obtenons un solide fondant à :

$$F = 141-142^{\circ}$$

$$F_{\text{corr}} = 144-145^{\circ}$$

Un essai de mélange avec le diméthyl téréphthalate obtenu précédemment (page 48), donne un produit qui fond à :

$$F_{\text{corr}} = 144-145^{\circ}$$

L'ester de notre produit d'oxydation est donc bien le diméthyl téréphthalate.

Conclusion

=====
Il se forme les composés ortho et para.

Etude la chaîne propyle.

+++++

Nous préparons également le magnésien du (bromo propyl) toluène que l'on détruit par l'eau. On obtient le carbure.

Ce carbure est analysé par comparaison de son spectre Raman avec ceux du paracymène et de l'ortho cymène (10).

Nous avons identifié les raies suivantes :

$\Delta\nu_{\text{cm}^{-1}}$	294	382	441	482	503	583	641	714	755	802	857	886	915
intensité	4	3	2	2	2	3	3	4	1	6	1	1	2
P: p-cymène O: o-cymène	P	?	P	O	O	O	P	P/O	P/O	P	O	P	?

$\Delta\nu_{\text{cm}^{-1}}$	953	997	1030	1052	1103	1156	1180	1205	1230	1238	1277
intensité	3	7	7	4	5	5	5	7	7	4	4
P: p-cymène O: o-cymène	P	P	O	P	P	O	P	P	O	O	?

$\Delta\nu_{\text{cm}^{-1}}$	1300	1377	1460	1576	1607
intensité	6	7	7	7	10
P: p-cymène O: o-cymène	P	P	P	O	OP

Le spectre de notre carbure, renferme toutes les raies du paracycène et de l'orthocycène, les raies supplémentaires de notre carbure correspondant avec certaines raies du métacycène.

Le produit étudié semble donc être un mélange d'ortho et de paracycène.

Conclusion.

Le produit de condensation du toluène avec le bromure d'allyle en présence d'acide sulfurique est donc un mélange d'ortho et para (bromoisopropyl) toluène.

Ceci est en accord avec les résultats trouvés par R. Traffant (35) qui avait fait l'étude de la constitution chimique du produit de condensation du benzène avec le bromure d'allyle en présence d'acide sulfurique. Il avait conclu à la formation de (bromoisopropyl) benzène.

R

CONCLUSION

RECAPITULATIF

En condensant le toluène avec le bromure d'allyle en présence d'acide sulfurique, on obtient les ortho et para (bromoisopropyl) toluène avec un rendement de l'ordre de 55 pour cent, à condition d'utiliser un acide de formule $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ où $0,41 < n < 0,51$. Dans les mêmes conditions, on a obtenu : ortho/bromure = 1,60 et para/bromure = 2,7.

Nous avons vérifié la pureté du produit obtenu et amélioré le rendement de façon sensible.

DISCUSSION THEORETIC

1) - La théorie ionique explique certains faits, mais ne s'accorde pas complètement avec nos résultats.

En effet, si cette théorie interprète dans une certaine mesure la relation ionisation-pouvoir catalytique et le fait que les rendements augmentent si l'on utilise chlorure, bromure, iodure d'allyle, elle est complètement erronée en ce qui concerne la prévision de la structure du produit condensé et la prévision de la catalyse par l'acide phosphorique. Elle n'explique pas non plus la formation de chlorhydrine.

2) - La théorie classique par contre, explique pourquoi on obtient la forme iso, pourquoi l'acide phosphorique n'est pas catalyseur et pourquoi il y a formation de chlorhydrine.

Cependant, puisque le pouvoir catalytique augmente avec le nombre d'ions $\text{SO}_4 \text{H}^-$, un mécanisme ionique doit intervenir.

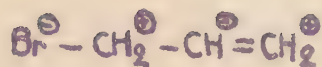
3) - Essai d'interprétation ionique de l'alkylation.

Par un processus identique à celui qui explique la fixation "anormale" d'acide bromhydrique sur la double liaison allylique (cf page 56), nous allons essayer d'expliquer la formation du sulfate d'halogénopropyle.

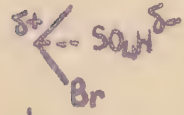
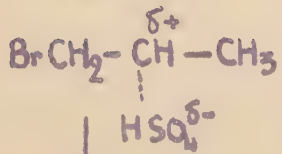
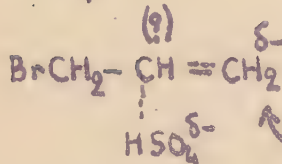
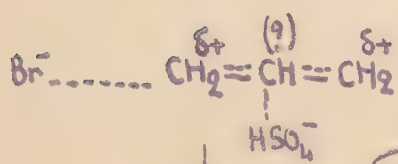
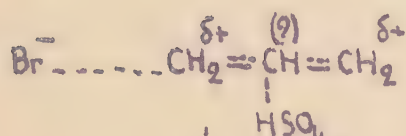
Alors que dans le cas de l'acide bromhydrique, MICRIDICHIAN supposait la présence de brome atomique, nous avançons l'hypothèse de la formation du radical libre $\text{SO}_4 \text{H}$, dû à la présence de peroxydes.

Signalons que H. REMY a déjà supposé l'existence de radicaux libres $\text{SO}_3 \text{H}$ et $\text{SO}_5 \text{H}$. (41)

le processus serait alors le suivant :



peroxyde
 H_2SO_4



En contact d'un milieu ionisant, le bromure d'allyle tend à s'ioniser

Le radical libre SO_4H est attiré par le carbone de plus haute densité électronique

et nous avons l'ion :

L'acide sulfurique se dissocie d'autre part en ions $\text{SO}_4\text{H}^{\ominus}$ et H^+ .

L'ion $\text{SO}_4\text{H}^{\ominus}$ cède un électron au radical SO_4H et devient lui-même un radical libre.

Le groupe $\text{SO}_4\text{H}^{\ominus}$ ayant un effet pondérant sur l'ionisation, son produit un réarrangement

Un proton se fixe sur le carbone extrême :

et nous obtenons finalement l'ion :

qui réagit sur la forme ionisée du toluène :

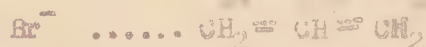
par exemple en para, pour donner le produit d'alkylation.

Ce processus a l'avantage d'expliquer les faits expérimentaux que nous avons observés.

1) - la forme iso est prévue et elle est effectivement obtenue.

2) - la relation rendement-ionisation pour l'isomère de 74 est la suivante :

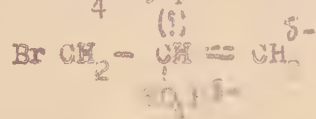
- les protons provoquent dans leur voisinage l'ionisation de la molécule de bromure d'allyle en ions :



plus la concentration en protons est élevée, plus le nombre de molécules de bromure d'allyle ionisées est grand.

D'autre part, la concentration en protons est élevée, car ils interviennent dans une réaction en chaîne : le proton utilisé est automatiquement régénéré.

- les ions $\text{SO}_4 \text{H}^+$ réagissent sur cette forme ionisée par l'intermédiaire des radicaux $\text{SO}_4 \text{H}^\cdot$ pour donner l'ion :



La concentration de cet ion est directement liée à la concentration en ions $\text{SO}_4 \text{H}^+$ qui est constante, pour la même raison que précédemment.

- les radicaux libres $\text{SO}_4 \text{H}^\cdot$, supposés existant grâce à la présence d'oxygène et de peroxyde, disparaissent dans le processus de polymérisation, ne disparaissent pas, car ils sont régénérés par le processus en chaîne.

On peut alors interpréter la relation rendement-ionisation : on aura un maximum de rendement pour une concentration maximale, à la fois en protons et en ions $\text{SO}_4 \text{H}^+$, donc pour la concentration maximale d'ionisation. (cf page 70)

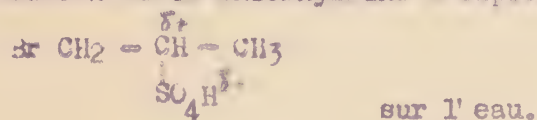
3) - Les rendements de l'allylation du bromure d'allyle, s'expliquent par le fait que l'ion :



s'obtient avec plus de facilité

dans l'ordre chlorure, bromure et iodure d'allyle. (cf page 78)

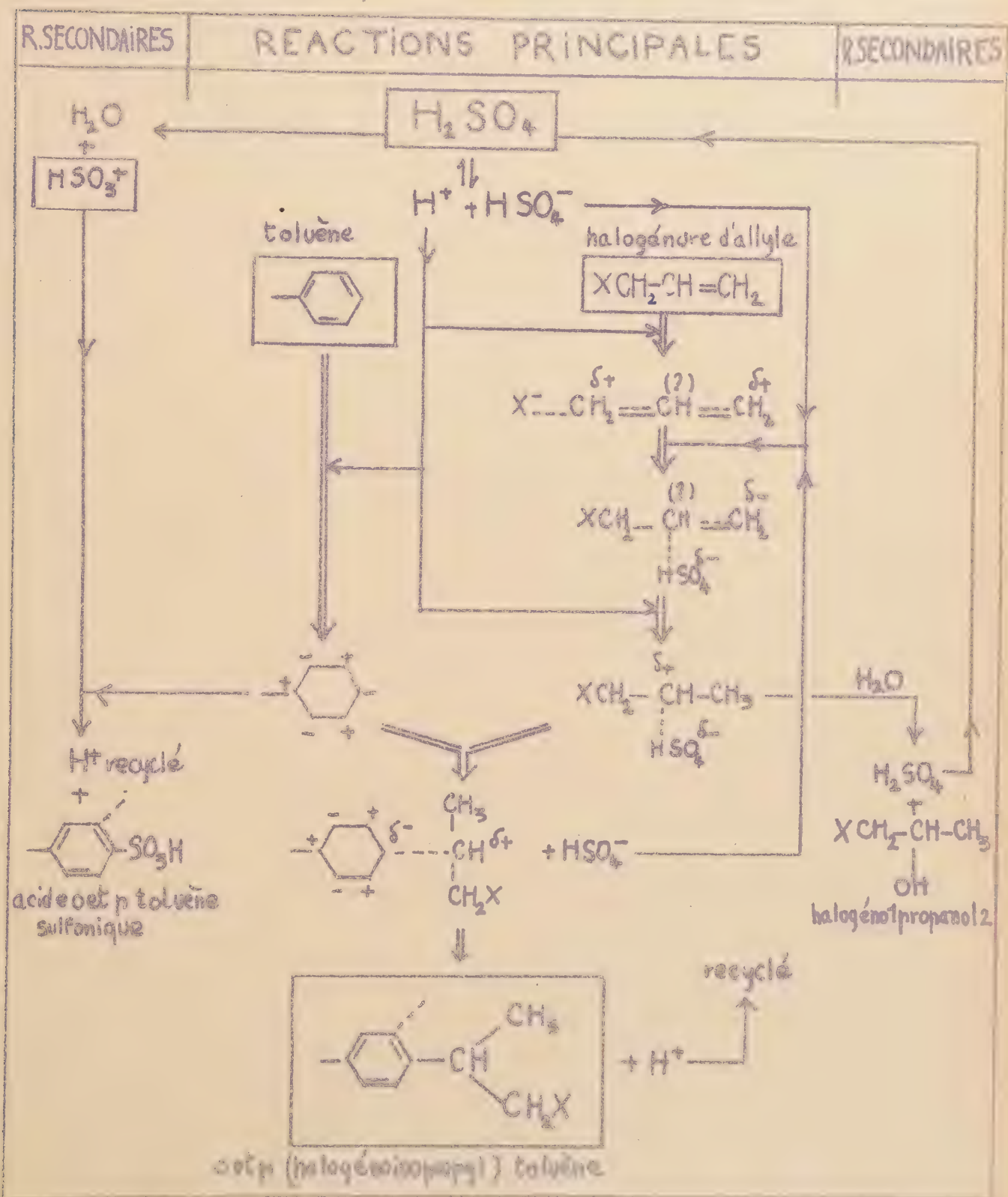
4) - La formation de la chlorhydrine s'explique par la réaction de l'eau



5) - L'acide phosphorique, considéré généralement comme un inhibiteur, par exemple stabilisant de l'eau oxygénée, inhibiteur de la formation des sulfates d'alkyle, doit empêcher la formation de radicaux libres. Ceci expliquerait pourquoi ce n'est pas un catalyseur d'alkylation.

- - - - -

Alkylation du toluène par un halogénure d'allyle en présence d'acide sulfurique



CHLORINE

LES PROBITES OBTENUES
PAR
SYNTHÈSE SULFONIQUE

Deux sortes de produits peuvent être obtenues :

- 1) - par alkylation d'une série de carbures aromatiques par le même halogénure d'allyle.
- 2) - par alkylation d'un carbure aromatique bien défini par une série d'halogénures d'allyle.

A

ETUDE DE L'ALKYLATION PAR LE BROMURE D'ALLYLE DE DIVERS CARBURES AROMATIQUES

Pour ces essais, nous utilisons le mode opératoire de la condensation du toluène avec le bromure d'allyle.

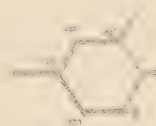
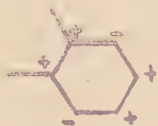
Nous réalisons les essais suivant en utilisant successivement le benzène, le toluène, l'éthyl benzène, le cumène, le paracycène et le mélange des trois xylènes.

	Essai I 1	Essai I 2	Essai I 3
halogénure	Δ Br		
Catalyseur	H_2SO_4 0,21 H_2O $n_D = 1,36$		
T°	20°		
t	4 h		
aromatique	benzène $n_D = 1,47$	toluène $n_D = 1,47$	Ethyl benzène $n_D = 1,47$
Produits obtenus	(1-bromoallyl)benzène $E_{b,15} = 104-105^\circ$ $d_{4,15}^{15} = 1,5480$ $d_{4,15}^{19} = 1,3125$	1-(1-bromoallyl)toluène $E_{b,15} = 120-122^\circ$ $d_{4,15}^{15} = 1,5151$ $d_{4,15}^{19} = 1,2633$	1-(1-bromoallyl)éthyl benzène $E_{b,15} = 132-133^\circ$ $d_{4,15}^{15} = 1,5400$ $d_{4,15}^{19} = 1,278$
Rend ^t brut	57%	54%	48%
Rend ^e effect.	60%	60%	

	Essai I 4	Essai I 5	Essai I 6
Halogénure	Br_2 		
Catalyseur	H_2SO_4 0,21 H_2O $n_0 = 3,6$		
T	20°		
C	$\frac{1}{4}n$		
Aromatique	Cumène	p-Cumène	mélange o.p.m xylène
Produits obtenus	Dét. (p-bromoisopropyl) cumène A $\left\{ \begin{array}{l} E_b = 140-141^\circ \\ n_D^{15} = 1,5345 \\ d_4^{14} = 1,1968 \\ \% \text{Br} \left\{ \begin{array}{l} \text{exp} = 31,2\% \\ \text{théor} = 32,6\% \end{array} \right. \\ \text{RM} \left\{ \begin{array}{l} \text{exp} = 62,64 \\ \text{th} = 61,79 \end{array} \right. \end{array} \right.$ B $\left\{ \begin{array}{l} E_b = 144-145^\circ \\ n_D^{16} = 1,5330 \\ d_4^{16} = 1,1848 \\ \% \text{Br} \left\{ \begin{array}{l} \text{exp} = 30,6\% \\ \text{th} = 32,6\% \end{array} \right. \\ \text{RM} \left\{ \begin{array}{l} \text{exp} = 60,50 \\ \text{th} = 61,79 \end{array} \right. \end{array} \right.$	(p-bromoisopropyl) p-cumène méthyl-1 benzène ou (p-bromoisopropyl) 3-isopropyl-4-méthyl-1 benzène ou leur mélange $E_b^{\text{dec}} = 147^\circ-151^\circ$ $d_4^{10} = 1,1578$ $n_D^{20} = 1,5285$ $\% \text{Br} \left\{ \begin{array}{l} \text{exp} = 29,5 \\ \text{th} = 31,2 \end{array} \right.$ $\text{RM} \left\{ \begin{array}{l} \text{exp} = 67,28 \\ \text{th} = 66,45 \end{array} \right.$	A $E_b = 134-135^\circ$ B $E_b = 138-140^\circ \text{C}$
Rendements nets	A+B = 44%	29%	14,5%
Remarques		Cette valeur se peut être comparée aux précédentes car la décomposition du produit très importante cause des pertes. Rendement brut 40%	Seul le méxylène présente des conditions satisfaisantes pour être alkylé -

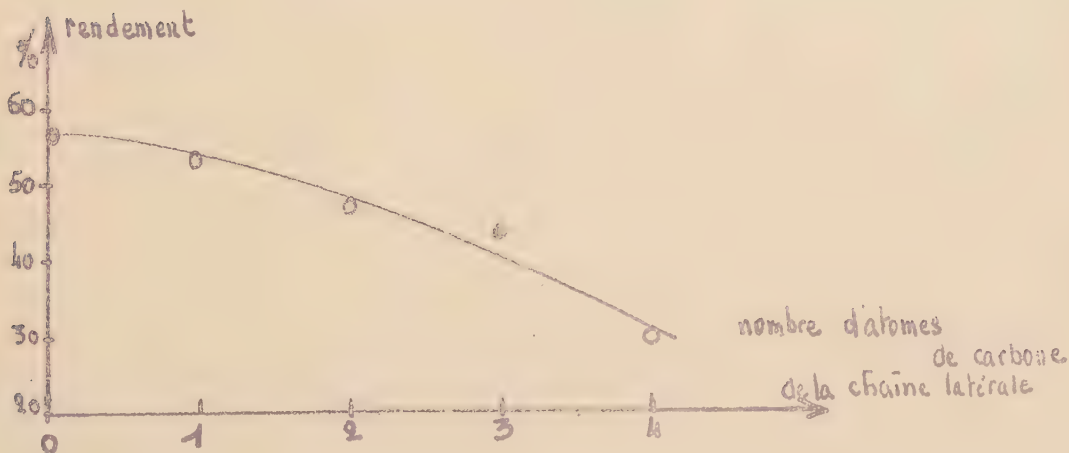
Remarque pour les xylènes :

les formes polarisées des xylènes sont différentes pour chacun des isomères. Dans l'ortho et le para les pôles opposés se contrarient, alors que le métaxylène a des pôles négatifs régulièrement alternés.



Si l'on avait opéré sur le métaxylène pur, il est probable que le rendement aurait été plus élevé.

Diagramme des rendements en produits alkylés en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne latérale



Une alkylation d'un carbure aromatique sera donc d'autant plus facile que la chaîne latérale de cet aromatique sera plus courte.



ETUDE DE L'ALKYLATION DU BENZENE PAR DIVERS HALOGENURES ARYLIQUES

DEL'BY indique (42) une méthode générale de préparation d'aldéhydes allyliques par condensation de l'acroléine au groupement d'un halogénoalcane : on obtient ainsi un alcool alkylallylique que l'on esterifie.



Il suffit de faire varier R pour avoir tous les homologues du bromure d'allyle.

Il ne faut cependant pas oublier que nous aurons une isomérisation de ces bromures par transposition allylique.



En effet, le bromure secondaire que nous obtenons, placé dans un milieu ionisant, prend une forme polarisée. L'ion Br^- libéré peut se fixer soit sur le carbone porteur du radical alkyle, et reproduire ainsi le bromure secondaire, ou bien se fixer sur le carbone adjacent et donner naissance au bromure primaire.

Des traces d'acide ou même d'alcool suffisent pour provoquer cette isomérisation.

Dans notre réaction, nous avons donc obtenu les deux bromures mélangés.

Remarquons aussi que le bromure primaire peut exister sous ses formes cis et trans.

Dans le cas particulier des arômes halogénés, obtenus par bromuration du méthyl vinyl carbide, par l'acide bromhydrique ou l'acide sulfurique, YOUNG et LINGGAIN (?) ont obtenu un mélange de bromure primaire.

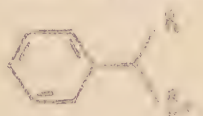
Dans le cas des bromures primaires, le rendement en bromure est encore plus élevé (44).

Comment vont réagir ces bromures avec le benzène en présence d'acide sulfurique ?

Le bromure primaire s'ionise et donne un ion :

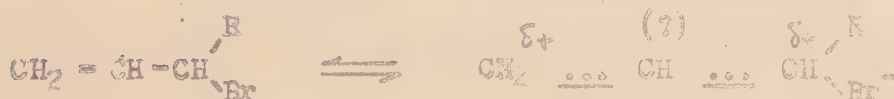


Par un processus analogue à celui décrit ci-dessus, nous obtenons théoriquement une molécule de type :

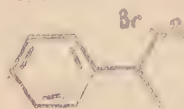


un phényl-2 bromo-3 alcane.

Le bromure secondaire, s'ionise et forme l'ion :



nous obtiendrions la structure suivante :



un phényl-2 bromo-3 alcane.

Nous obtiendrions donc un mélange de ces deux isomères.

Nous ne cherchons pas à expliquer ces différences de rendement, nous nous bornons à étudier l'alkylation en fonction de différents radicaux R.

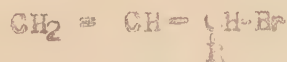
Les bromures allyliques sont obtenus en estérifiant par le mélange azéotropique eau-acide bromhydrique les alcools suivants :

(butène-1 ol-3)	Essai 31
(pentène-2 ol-3)	Essai 32
(hexène-1 ol-3)	Essai 33
(heptène-1 ol-3)	Essai 34

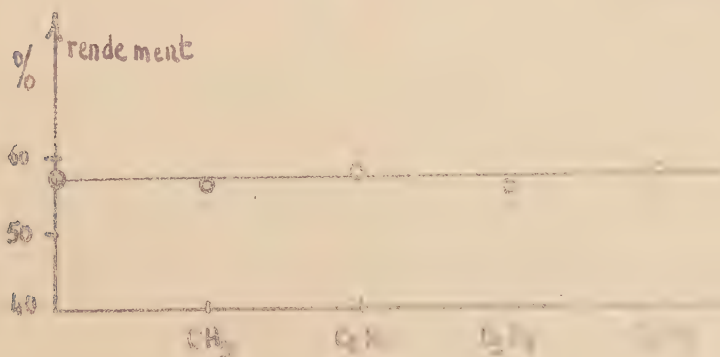
Nous réalisons l'alkylation du benzène par ces bromures et nous obtenons les résultats suivants :

	Essai J1	Essai J2	Essai J3	Essai J4
	46g $n_D = 4,87$	160g $n_D = 4,8$	15g $n_D = 4,8$	180g $n_D = 4,8$
bromures aliquilles	17g $n_D = 0,25$	60g $n_D = 0,40$	7g $n_D = 0,25$	50g $n_D = 0,25$
H_2SO_4 0,1N	43g $n_D = 3,6$	150g $n_D = 3,6$	16g $n_D = 3,6$	95g $n_D = 3,6$
t	4h			
T	20°			
Produits de Condensation	$E_{b,18} = 125-128°$ $n_D^{21} = 1,5390$ $d_4^{21} = 1,314$ $\begin{cases} Br\%_{exp} = 35,3 \\ Br\%_{th} = 37 \end{cases}$	$E_{b,18} = 139-140°$ $n_D^{21} = 1,5352$ $d_4^{21} = 1,261$ $\begin{cases} Br\%_{exp} = 33,3 \\ Br\%_{th} = 35 \end{cases}$	$E_{b,18} = 144-150°$ $n_D^{21} = 1,5323$ $d_4^{21} = 1,200$ $\begin{cases} Br\%_{exp} = 32,1 \\ Br\%_{th} = 33,3 \end{cases}$	$E_{b,18} = 147-167°$ $n_D^{15} = 1,5284$ $d_4^{15} = 1,190$ $\begin{cases} Br\%_{exp} = 31,4 \\ Br\%_{th} = 32 \end{cases}$
	Phényl-2 bromo- butane	Phényl-2 bromo- pentane	Phényl-2 bromo- hexane	Phényl-2 bromo- heptane
Rendement	56%	58%	87%	56%

On peut comparer nos résultats avec ceux de la littérature (1-3) et constater que nous obtenons en produits de condensation du benzène des bromures d'alkylation de formule



en fonction du radical R.



Cette courbe est sensiblement une droite horizontale, la longueur du radical R n'a donc aucune influence sur le rendement de l'alkylation.

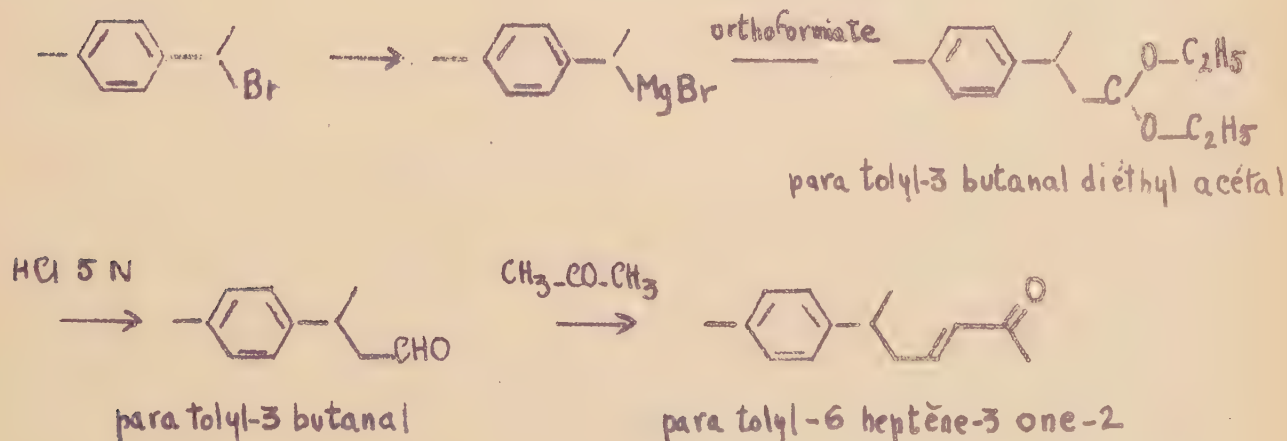
La méthode se généralise donc pour les homologues immédiats des bromures d'allyle.

EXEMPLE DE SYNTHÈSE A PARTIR DU (BROMOISOPROPYL) TOLUÈNE

- - - - -

Synthèse d'une p-tolyl-6 heptène-3 one-2

Le magnésien du (bromoisopropyl) toluène, en réagissant sur l'ortho formiate d'éthyle, conduit à un acétal. Celui-ci, hydrolysé, donne un aldéhyde que l'on crotonise à l' cétone : on obtient ainsi une cétone éthylénique.



1) Préparation de l'acétal.

On applique le mode opératoire de L. BERT (45)

On obtient une huile odorante qui ne donne pas de combinaison bisulfique et ne colore pas le réactif de Schiff,

$$Eb_{20} = 139-140^{\circ}$$

$$d_4^{22} = 0,9360$$

$$n_D^{22} = 1,4952$$

rendement : 50 pour cent.

2) Hydrolyse

Le produit obtenu, très odorant, présente tous les caractères analytiques des aldéhydes.

$$Eb_{23} = 134-136^{\circ}$$

$$d_4^{16} = 0,9754$$

$$n_D^{16} = 1,5132$$

rendement : 88 pour cent.

3) Crotonisation

Nous utilisons le mode opératoire de la pseudo-ionone (46) qui consiste à crotoniser l'aldéhyde avec l'acétone en milieu éthylate de sodium.

L'huile obtenue, très odorante, possède les caractéristiques suivantes :

$$Eb_{5,5} = 165-166^{\circ}$$

$$d_4^{20} = 0,9987$$

$$n_D^{20} = 1,5197$$

rendement : 72 pour cent .

le rendement global est de 30 pour cent.

Cet essai de synthèse montre l'intérêt des composés que nous avons obtenus par alkylation. Effectué avec le (bromoisopropyl) tellure, nous n'empêchons pas de l'étendre à ses homologues.

Nous pouvons donc obtenir toute une série de produits analogues avec des rendements acceptables, pouvant sans doute être améliorés.

MESURE ET CONCLUSIONS

Il est ainsi possible de préparer les aromatiques condensés à noyau hétérocycle, en alkylant un carbure aromatique par un halogène d'allyle en présence de catalyseurs.

Nos recherches portent d'abord sur l'alkylation du toluène par le chlorure d'allyle en présence de catalyseurs du type chlorure d'aluminium. Dans ce genre de réaction, il se forme un complexe ionisé catalyseur-chlorure d'allyle qui réagit sur le toluène : on obtient alors l'allyl toluène. L'hydruide, libéré par la dissociation du complexe catalyseur-hydruide se fixe sur le double lien allylique et conduit au (chloro-2 propyl) toluène. Ce composé peut, à son tour, faire l'objet d'une réaction de polymérisation et, avec les chlorures, on obtient alors des produits aromatiques polycycliques.

Par conséquent, dans ce type de réaction, l'halogène propyl toluène n'est qu'un terme d'une série de réactions.

Les études antérieures de cette alkylation, réalisées à l'aide de chlorure d'aluminium, avaient montré que l'on obtenait uniquement des produits aromatiques polycycliques. Nous avons pensé à utiliser un catalyseur moins actif, dans le but d'isoler le produit intermédiaire.

L'utilisation de chlorure de fer III nous permet effectivement d'isoler le (chloro-2 propyl) toluène ; nous obtenons un rendement de l'ordre de trente pour cent à condition d'opérer à basse température. Notre étude nous permet de conclure que le rendement est une fonction décroissante de la température et de la durée de la réaction, de la dose de catalyseur, de la masse totale des composés réagissants et du rapport toluène/chlorure d'allyle. Ce rendement est beaucoup plus faible si nous employons des catalyseurs encore moins actifs comme le chlorure de zinc et comme les catalyseurs acides : chlorure de zinc-chlorure de fer III et chlorure de zinc-chlorure d'aluminium. Avec ces derniers, nous obtenons même l'allyl toluène, terme précédant l'halogène propyl toluène.

Cette méthode d'alkylation nous semble intéressante, car, bien que le rendement soit faible, il est supérieur à ceux des autres méthodes que l'on peut imaginer pour obtenir un halogène propyl toluène.

II

La seconde partie de notre étude porte sur l'utilisation de catalyseurs acides, pour la condensation d'halogène d'allyle avec le toluène, et,

plus spécialement, sur l'emploi d'acide sulfurique concentré.

Deux théories principales s'affrontent alors :

- celle qui, par l'intermédiaire d'un sulfate d'allyle, conduit à un (bromo- ou isopropyl)toluène et
- celle qui, faisant intervenir l'action des protons libérés par la dissolution de l'acide sulfurique, permet d'obtenir un (halogène propyl)toluène.

Nous étudions l'influence de la teneur en eau de l'acide sulfurique : l'activité catalytique est maximum pour un acide de formule H_2SO_4, nH_2O avec $0,15 \leq n \leq 0,25$; le rendement présente alors un maximum très aigü. Des acides de formules H_2SO_4, nH_2O avec $n \leq 0,1$ et $n \geq 0,7$ ne sont pas catalyseurs. Nous établissons une relation entre l'activité catalytique et l'ionisation de l'acide sulfurique.

Cette relation et les faits expérimentaux que nous constatons : la formation comme sous-produit de l'halohydrine de propylène glycol, la réactivité croissante du chlorure, du bromure, et de l'iodure d'allyle, l'insensibilité catalytique de l'acide phosphorique, l'obtention de la forme isomère, nous permettent un essai d'interprétation unique du mécanisme de la réaction.

Sur le plan purement expérimental, nous obtenons le (bromoisopropyl)toluène avec un rendement de l'ordre de 55 pour cent, ce qui est une nette amélioration de la préparation de ce produit dont le rendement n'était que 17 pour cent.

D'autre part, nous constatons que les rendements de bromuration du toluène avec le chlorure, le bromure et l'iodure d'allyle sont dans les rapports 1, 4, 7. Il y aurait donc grand intérêt à effectuer ces alkylation avec les iodures.

III

Nous généralisons la méthode de condensation des carbures benzéniques aux halogénures allyliques.

Nous constatons ainsi que les rendements de la condensation du carbure d'allyle avec le benzène, le toluène, l'ortho-xylène, le m-xylène, le p-xylène sont respectivement de 57, 51, 48, 45, 42 pour cent. Les rendements décroissent donc si le nombre d'atomes de carbone de la chaîne latérale du carbure benzénique augmente.

Nous constatons également que les rendements de la condensation du benzène avec les homologues en C_4 , C_5 , C_6 , C_7 du bromure d'allyle sont tous sensiblement de l'ordre de 56 pour cent. Par conséquent, ils ne sont pas affectés

par la longueur du groupement alkyle porté par l'halogène allylique.

Nous donnons ensuite un exemple de synthèse. A partir du (tertiaire-propyl) toluène, par synthèse magnésienne, nous obtenons le p-allyl-3 toluène avec un rendement de 44 pour cent. Par crotonisation, celui-ci conduit à la p-tolyl-6 hepténone, le rendement étant de l'ordre de 75 pour cent.

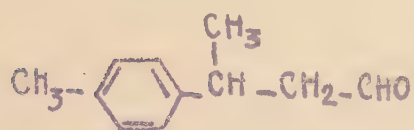
IV

Au cours de cette étude, nous avons préparé les produits de condensation mi-

Subst. Arom.	hal. allyliques	Produits de condensation	Rendement	Observations
Benzène	Bromure d'allyle	(bromo isopropyl) benzène	57%	déjà obtenu
Toluène	Chlorure "	o et p. (Chloro isopropyl) toluène	11%	déjà obtenu
"	Bromure "	o et p (bromo isopropyl) toluène	55%	déjà obtenus avec rendements de 17%
"	Iodure "	o et p (iodopropyl) toluène	64%	Composés nouveaux
"	Chlorure "	o et p (chloro-2 propyl) toluène	32%	"
Ethylbenzène	Bromure "	o et p. (bromo isopropyl) éthyl benzène	48%	déjà obtenus avec rendements de 17%
Cumène	" "	o et p. (bromo isopropyl) cumène	44%	Composés nouveaux
Paracumène	" "	(bromo iso propyl) cumène	19%	"
Benzène	bromo-3 butène-1 bromo-1 butène-2	Phényl-2 bromo-1 (3) butane	57%	"
"	bromo-3 pentène-1 bromo-1 pentène-2	Phényl-2 bromo-1 (3) pentane	52%	"
"	bromo-3 hexène-1 bromo-1 hexène-2	Phényl-2 bromo-1 (3) hexane	51%	"
"	bromo-3 heptène-1 bromo-1 heptène-2	Phényl-2 bromo-1 (3) heptane	58%	"

En outre, nous avons préparé trois dérivés nouveaux du (acétone-1-phenyl)
toluène :

- | | |
|---------------------------------------|-----|
| le p-tolyl-3 butanal | I |
| le p-tolyl-3 butanal - diethyl acétal | II |
| la p-tolyl-6 heptène-3 one-2 | III |



I



II



III

BIBLIOGRAPHIE

- 1 VARTKES MIGRDICHIAN, The FRIEDEL-CRAFTS reaction.
Organic synthesis
Vol. I. Reinhold publishing Co. New-Yor
1957 page 628.
- 2 P. H. GROGGINS, Unit processes in organic synthesis.
Mc Graw Hill Book Co. New-York, 1952 p. 866
- 3 GEROMONT, Ann. Chem. 1871 158 370.
- 4 N. P. BUU-HOI, P. DAUDEL, R. DAUDEL, P. JACQUIGNON, G. MORIN,
R. FUXART, G. SAN DORFY, Bull. Soc. Chim. 1951, 3-4.
- 5 A. TRAVERS, Notions modernes sur l'atome et la valence,
Vuibert, Paris. 1950 page 202.
- 6 E. R. ALEXANDER, Principles of Ionic Organic Reactions,
J. Wiley, New-York 1950 page 238.
- 7 C. D. NENITZESCU, D. ISACESCU, Ber. 1933 66B 1100.
- 8 B. N. DOLGOV, N. A. LARIN, Zh. obshch. Khim. 1950 20 450.
- 9 I. P. LOSEV, O. V. SMIRNOVA, T. A. PFEIFER,
Zh. Obshch. Khim. 1951 21 668.
- 10 A. W. WESTON, U. S. Patent 2,654,791 6 oct. 1953.
- 11 PAJEAU, Bull. Soc. Chim. 1949, 7-8, 590.
- 12 SCHAEERLING, J. amer. Chem. Soc. 71-2, 701.
- 13 Y. MONTEILS, Bull. Soc. Chim. 1953, 7-8, 747.
- 14 Y. MONTEILS, Bull. Soc. Chim. 1953, 7-8, 749.
- 15 FRIEDEL, SILVA, J. 1872, 322.
- 16 GEHLEN, Annales des Mines, 1895, 8, 357.
- 17 B. RIEGEL, H. WITZJOFF, J. amer. Chem. Soc. 1946, 68, 1800.

- 18 S. P. LAGEREV, Zh. obshch. Khim. (U. R. S. S.) 1939, 9, 199.
- 19 SHUKOWSKI, J; Gen. Chem. (U. R. S. S.) , 27 , 297.
- 20 WISPEK, ZUBER, Ann. Chem. 1883 , 218 , 374
- 21 HUSTON, SAGER, J. amer. chem. Soc. , 48 , 1956.
- 22 V. GRIGNARD, Traité de chimie organique, Masson, Paris, 1935 , t3 , page 100.
- 23 VARTKES MIGRD CHIAN, Organic synthesis, Vol. 2 Reinhold publishing Co, New-York , 1957 , p. 871.
- 24 E. R. ALEXANDER, Principles of Ionic Organic Reactions, J. Wiley, New-York , 1950 , page 34.
- 25 LOWRY, 2ème congrès Solvay, 1925 , 156.
- 26 VARTKES MIGRDICHIAN, Organic synthesis, Vol. 2, Reinhold publishing Co, New-York , 1957 , p. 862.
- 27 PARISELLE, Ann. Chim. 1911 , 8 , 24 , 338.
- 28 REBOUL, Ann. Chim. 5 , 1878 , 14 , 487.
- 29 C. PREVORT, Colloque international de Montpellier, Bull. Soc. Chim. 1951 , C. I. 3-4.
- 30 C. PREVOST, GEORGOULIS, Bull. Soc. Chim. 1957 , 10 , 1185.
- 31 P. R. DAUDEL, N. P. BUU-HOI, MARTIN, Bull. Soc. Chim. 1948 , 11-12 , 1210.
- 32 VARTKES MIGRDICHIAN, Organic synthesis, Vol. 2, Reinhold publishing Co. New-York , 1957 , p. 865
- 33 A. KIRRMANN, Chimie organique, Vol. 2 A. Colin Paris 1951 , page 66.
- 34 R. TRUFFAULT, Bull. Soc. Chim. 1939 , 6 , 726.
- 35 R. TRUFFAULT, Y MONTEILS, Bull. Soc. Chim. 1951 , 1-2 , 9
- 36 Y. MONTEILS, Bull. Soc. Chim. 1951 , 3-4 , 230.

- 37 HOUBEN, WEYL, Methoden des organischen Chemie, Band 9
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, p.450.
- 38 H. REMY, Treatise of inorganic chemistry Vol. I Elsevier
publishing Co., New-York, 1956, page 764.
- 39 P. PASCAL, Chimie Générale tome I Masson & Co Paris
1949, page 190.
- 40 G. DUPONT, R. DULOU, Bull. Soc. Chim. 1938, 8-2, 1838.
- 41 H. REMY, Treatise of inorganic chemistry Vol. I Elsevier
publishing Co., New-York, 1956, page 768.
- 42 DELABY, Ann. Chim. 1920, 9, 19, 287.
- 43 YOUNG, WINSTEIN, J. A. C. S. 1940, 311.
- 44 C. PREVOST, GEORGOULIS, Bull. Soc. Chim. 1957, 10, 1190.
- 45 L. BERT, Bull. Soc. Chim. 1925, 37.
- 46 A. RUSSEL, R. L. KENYON, Organic Synthesis Vol. 23
J. WILEY NEW-YORK 1946, p. 78.
-

TABLE DES MATIERES

+ + + + +

INTRODUCTION	1
------------------------	---

CHAPITRE I

Généralités sur les réactions d'alkylation	1
A Définition de l'alkylation	1
B Facteurs physico-chimiques	1
C Les agents d'alkylation	2

CHAPITRE II

L'alkylation des carbures aromatiques par les halogénures d'allyle en présence de catalyseurs de Friedel et Crafts .

PARTIE THEORIQUE	4
A Généralités	4
B Les catalyseurs	5
1°) Constitution	5
2°) Essai de classification	9
C Le mécanisme de la réaction	13
D Application	14
PARTIE EXPERIMENTALE	18
A Le but de cette étude	18
B Le chlorure de fer III anhydre	19
1°) Etude préliminaire	19
2°) Etude de l'alkylation	21
Etude de l'influence de la température	22
Etude de l'influence de la durée de la réaction	26
Etude de l'influence de la dose de catalyseur	29
Etude de l'influence de la masse totale	30
Etude du mode opératoire	31
Etude d'un appareil continu	32
Etude des produits obtenus	33
Conclusion	35

C Le chlorure de zinc anhydre	36
1°) Etude préliminaire	36
2°) Etude de l'alkylation	36
Premiers essais	36
La méthode du soxhlet	37
La méthode de la colonne de ruissellement	39
Conclusion	39
D Le catalyseur mixte: chlorure de zinc-chlorure de fer III	40
E Le catalyseur mixte: chlorure de zinc-chlorure d'aluminium	41
F Identification des produits obtenus	47
G Conclusion	51

CHAPITRE III

L'alkylation des carbures aromatiques par les halogénures d'allyle en présence d'acide sulfurique et autres catalyseurs acides.

PARTIE THEORIQUE

A Généralités	52
B Le mécanisme de la réaction	52
La théorie classique	52
La théorie ionique	53

PARTIE EXPERIMENTALE

A Le but de cette étude	54
B L'acide sulfurique	59
1°) Etude préliminaire	59
2°) Etude de l'alkylation	61
Préparation des matières premières	61
Etude de la relation rendement-concentration en eau	61
Etude du mode opératoire	64
Etude du rendement en fonction de la masse des réactifs	64
Etude de l'ionisation de l'acide sulfurique	67
Relation entre l'ionisation et l'activité catalytique	69
C L'acide phosphorique	71
1°) Etude de l'ionisation	71
2°) Essais d'alkylation	71
3°) Etude du catalyseur binaire: acide sulfurique-acide phosphorique	71

D Essais de l'oxyde de cuivre I comme catalyseur de formation du sulfate acide d'halogéno- propyle.....	77
E Essais d'autres catalyseurs solides	78
F Identification des produits obtenus	79
G Conclusion	81
Resultat pratique	81
Discussion théorique	81

CHAPITRE IV

Les produits obtenus par synthèse sulfurique	82
A Etude de l'alkylation par le bromure d'allyle de divers carbures aromatiques.	86
B Etude de l'alkylation du benzène par divers halogénures allyliques	87
C Exemple de synthèse à partir du (bromopropyl) toluène.	88

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	91
-----------------------	----

BIBLIOGRAPHIE

ERRATA

TABLE DES MATIÈRES

DEUXIEME THESE

+ + + +

PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE

L'EXTRACTION PAR SOLVANT "SOLIDE-LIQUIDE"

Vu et approuvé

Clermont-Ferrand, le déc. 195

DELANGE

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Clermont

LOUIS

